

Paulo Sérgio da Silva

**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS QUIMICAMENTE
MODIFICADOS COM SILSESQUIOXANO PARA DETECÇÃO
SELETIVA DE ISÔMEROS DE COMPOSTOS FENÓLICOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do título de Doutor em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis – SC

2014

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

da Silva, Paulo Sérgio
DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS
COM SILSESQUIOXANO PARA DETECÇÃO SELETIVA DE ISÔMEROS DE
COMPOSTOS FENÓLICOS / Paulo Sérgio da Silva ; orientador,
Almir Spinelli - Florianópolis, SC, 2014.
133 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.
Programa de Pós-Graduação em Química.

Inclui referências

1. Química. 2. Eletrodos quimicamente modificados. 3.
Silsesquioxano. 4. Nanopartículas de ouro. 5. Compostos
fenólicos . I. Spinelli, Almir . II. Universidade Federal
de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

PAULO SÉRGIO DA SILVA

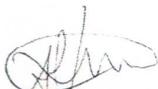
**DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS QUIMICAMENTE
MODIFICADOS COM SILSESQUIOXANO PARA DETECÇÃO
SELETIVA DE ISÔMEROS DE COMPOSTOS FENÓLICOS**

Esta tese foi julgada e aprovada para obtenção do título de **Doutor em
Química no Programa de Pós-Graduação em Química** da
Universidade Federal de Santa Catarina

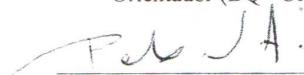
Florianópolis, 06 de novembro de 2014.



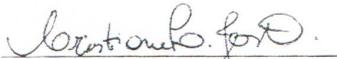
Prof. Dr. Hugo Alejandro Gallardo Olmedo
Coordenador do Programa



Prof. Dr. Almir Spinelli
Orientador (DQ - UFSC)



Prof. Dr. Paulo Cícero Nascimento
(DQ - UFSM)



Prof.ª Dr.ª Cristiane Luísa Jost
(DQ - UFSC)

BANCA EXAMINADORA



Prof.ª Dr.ª Christiana Andrade
Pessoa - Relatora (DQ - UEPG)



Prof.ª Dr.ª Iolanda Cruz Vieira
(DQ - UFSC)



Prof.ª Dr.ª Daniela Brondani
(DQ - UFSC)

*Dedicado a minha mãe Anedina e a meu pai
Norberto (in memoriam) exemplos de coragem e
perseverança.*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Dr. Almir Spinelli, pela orientação e confiança durante a realização deste trabalho;

Aos colegas do Grupo de Estudos em Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA): Camila, Cacah, Éder, Edinho, Fernando, Giles, Jamille, Jonas, Lara, Rodolfo, Schay e Otoniel, pela amizade e momentos de descontração e que direta ou indiretamente contribuíram para esta jornada;

À mestranda Bianca C. Gasparini e à Prof.^a Dr.^a Hérica A. Magosso, pela síntese e caracterização do silsesquioxano utilizado neste trabalho;

Ao colega doutorando Eduardo Zapp, à Prof.^a Dr.^a Daniela Brondani e à Prof.^a Dr.^a Iolanda Cruz Vieira, do Laboratório de Biossensores da UFSC, pela oportunidade da realização de trabalhos em colaboração durante este período, que contribuíram diretamente para minha formação;

Ao doutorando Welman Curi Elias pelas análises de potencial zeta;

A todos os integrantes da banca examinadora;

E por fim, à Universidade Federal de Santa Catarina e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro.

“A sorte é como um rio caudaloso que, em sua fúria, avança de forma incontrolada, inunda a superfície da terra e causa estragos que o homem não consegue impedir naquele momento. Mas, aos homens cautelosos não é vedada, em tempos de calmaria, a possibilidade de agir preventivamente com a construção de barragens, de modo que, quando a cheia se repetir, sua força se torne menos livre e danosa”.

Nicolau Maquiavel

LISTA DE TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O DOUTORADO (2011-2014)

❖ Artigos publicado em revista científica:

DA SILVA, P.S.; GASPARINI, B.C.; MAGOSSO, H.A.; SPINELLI, A. Electrochemical behavior of hydroquinone and catechol at a silsesquioxane-modified carbon paste electrode. **Journal of Brazilian Chemical Society**, 24, 695–699, 2013.

DE LIMA, C.A.; DA SILVA, P.S.; SPINELLI, A. Chitosan-stabilized silver nanoparticles for voltammetric detection of nitrocompounds. **Sensors and Actuators B**, 196, 39–45, 2014.

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

ZAPP, E.; DA SILVA, P.S.; WESTPHAL, E.; GALLARDO, H.; SPINELLI, A. VIEIRA, I.C. Troponin T immunosensor based on liquid crystal and silsesquioxane-supported gold nanoparticles. **Bioconjugate Chemistry**, 25, 1638–1643, 2014.

❖ Resumo publicado em congresso:

DA SILVA, P.S.; GASPARINI, B.C.; MAGOSSO, H.A.; SPINELLI, A. Comportamento Eletroquímico de Dihidroxibenzenos em um Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Silsesquioxano. In: XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), Campos do Jordão – SP: Anais do **XIX SIBEE**, 2013.

RESUMO

Neste trabalho, dois diferentes eletrodos quimicamente modificados foram desenvolvidos utilizando o polímero cloreto de 3-*n*-propil-4-picolina silsesquioxano (Si4Pic⁺Cl⁻), os quais foram aplicados na detecção seletiva de isômeros de compostos fenólicos. No primeiro caso, um eletrodo de pasta de carbono (do inglês, *carbon paste electrode* – CPE) foi modificado com a forma insolúvel em água do Si4Pic⁺Cl⁻, o qual foi denominado CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. Este eletrodo foi empregado como sensor eletroquímico na detecção de isômeros do dihidroxibenzeno utilizando voltametria de pulso diferencial (do inglês, *differential pulse voltammetry* – DPV). A separação entre os potenciais de pico de oxidação da hidroquinona (HQ) e do catecol (CC) foi suficiente (114 mV) para realizar uma detecção seletiva. As curvas de calibração obtidas foram lineares na faixa de concentração de 10,0 a 450,0 μmol L⁻¹ para a HQ (R = 0,9983) e de 10,0 a 300,0 μmol L⁻¹ para o CC (R = 0,9974). O limite de detecção foi de 10,0 μmol L⁻¹ para ambos os isômeros. Além disso, o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ apresentou uma boa estabilidade e repetibilidade, mostrando-se um sensor eletroquímico promissor para detecção seletiva destes compostos. Já no segundo caso, a forma solúvel em água do Si4Pic⁺Cl⁻ foi utilizada como estabilizante de nanopartículas de ouro (AuNPs). A solução coloidal obtida (AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻) contendo AuNPs com tamanho médio de 4,5 nm foi aplicada na modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo (do inglês, *glassy carbon electrode* – GCE). O dispositivo obtido, denominado GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻, foi então testado como sensor eletroquímico na detecção de isômeros do nitrofenol. Através da técnica de DPV, o *para*-nitrofenol (*p*-NF) e para o *orto*-nitrofenol (*o*-NF) foram detectados separadamente e simultaneamente. Para detecção simultânea, a separação dos potenciais de pico de redução dos dois isômeros foi de 144 mV. Sob as condições otimizadas, as correntes de pico de redução de ambos os compostos aumentaram linearmente com o aumento de suas concentrações na faixa de 0,1 a 1,5 μmol L⁻¹. Os limites de detecção obtidos foram 43,0 nmol L⁻¹ e 54,0 nmol L⁻¹ para o *p*-NF e o *o*-NF, respectivamente. Estes resultados indicaram que o GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ pode ser utilizado como sensor eletroquímico tanto para determinação individual quanto simultânea destes nitrocompostos.

Palavras chave: Eletrodos quimicamente modificados. Silsesquioxano. Nanopartículas de ouro. Compostos fenólicos.

ABSTRACT

This study describes the development of two different chemically modified electrodes with the 3-n-propyl-4-picolinium silsesquioxane chloride ($\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$) polymer, which were applied in the selective detection of isomers of phenolic compounds. The first one, a carbon paste electrode (CPE) was modified with a water-insoluble form $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, which was named CPE/ $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. This device was used as an electrochemical sensor for the detection of dihydroxybenzene isomers using differential pulse voltammetry (DPV). The separation between the oxidation peak potentials of hydroquinone (HQ) and catechol (CC) was large enough (114 mV) to perform a selective detection. The calibration curves were linear over the concentration range from 10.0 to 450.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for HQ ($R = 0.9983$) and 10.0 to 300.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ to CC ($R = 0.9974$). The limit of detection was 10.0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ for both isomers. In addition, the CPE/ $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ exhibited good repeatability and stability, showing it is a promising electrochemical sensor for the simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers. The second one, the water-soluble form $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ was used as a stabilizing agent for the synthesis of gold nanoparticles (AuNPs). This silsesquioxane allowed obtaining well-dispersed AuNPs with an average particle size of 4.5 nm. The liquid suspension of AuNPs stabilized in $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ (AuNPs- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$) was deposited by the drop coating method onto a glassy carbon electrode (GCE) surface to build a sensor (GCE/AuNPs- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$) which was used for the detection of nitrophenol isomers. Through the DPV technique, *o*-nitrophenol (*o*-NP) and *p*-nitrophenol (*p*-NP) were detected individual as well as simultaneous. To simultaneous detection, the separation between the reduction peaks of isomers was 144 mV. Under optimized experimental conditions the reduction peak current increased with increasing concentrations of both nitrophenol isomers in the range of 0.1–1.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The detection limits were 43.0 nmol L^{-1} and 54.0 nmol L^{-1} for *o*-NP and *p*-NP, respectively. These findings indicate that then AuNPs- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ material is a very promising candidate to assemble electrochemical sensors for practical applications in the field of analytical chemistry.

Keywords: Chemically modified electrodes. Silsesquioxane. Gold nanoparticles. Phenolic compounds.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação esquemática de uma reação de oxidação de $A \rightarrow B + e^-$ sobre a superfície de um eletrodo convencional e de um eletrodo modificado.	30
Figura 2 - Representação esquemática de diferentes tipos de modificação de eletrodos.	33
Figura 3 - Estruturas químicas dos silsesquioxanos.....	35
Figura 4 - Estrutura química idealizada do cloreto de 3- <i>n</i> -propil-4-picolina silsesquioxano.....	36
Figura 5 - Imagens do cálice de <i>Lycurgus</i> exposta no Museu Britânico.....	40
Figura 6 - Espectros de absorção na região UV-vis para soluções coloidais de AuNPs (a) antes e (b) depois da adição de cistamina.	42
Figura 7 - Representação da estabilização eletrostática e estabilização estérea de NPs.....	43
Figura 8 - Representação da estabilização eletroestérica de NPs metálicas.....	44
Figura 9 - Curvas de DPV obtidas na determinação simultânea de HQ e CC ambos $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre (a) GCE e (b) GMC/GCE. Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0.....	49
Figura 10 - Voltamograma cíclico obtido para o <i>o</i> -NF utilizando GCE/PPI-AuNPs.....	53
Figura 11 - Esquema da preparação do $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$	62
Figura 12 - (A) Efeito do tempo (0 s; 60 s; 120 s; 180 s; 240 s e 300 s) com potencial mantido constante em 0,0 V e efeito do potencial de condicionamento (-0,4 V; -0,3 V; -0,2 V; -0,1 V; 0,0 V; +0,1 V; +0,2 V; +0,3 V e +0,4 V) com tempo mantido constante em 180 s sobre a i_{pa} do CC utilizando o $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. (B) Voltamogramas cíclicos obtidos sem (curva a) e após a etapa de condicionamento (curva b). Solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) contendo do CC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$	64
Figura 13 - Representação da estrutura química do tipo aleatória do polímero $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$	65
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando o $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. Curva a: branco; curva b: adição de CC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ e curva c: branco após a adsorção do CC sobre a superfície do eletrodo.	66
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o CC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a superfície do $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ antes (curva a) e após (curva b) a remoção de sua camada externa.	67
Figura 16 - (A) Realização de 10 ciclos voltamétricos sucessivos em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para remoção do CC adsorvido sobre o $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. (B) Resposta do $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ regenerada após a limpeza eletroquímica.	68
Figura 17 - Perfis voltamétricos do $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ obtidos para o processo redox do CC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sob diferentes condições: curva a: padrão; curva b: após ser estocado a seco por uma semana;	

curvas c-e: 10, 20 e 30 min exposto ao eletrólito suporte, respectivamente e curva f: após permanecer por cerca de 24 h em eletrólito suporte.	70
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para o CC 0,5 mmol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) sobre o CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ com diferentes porcentagens de Si4Pic ⁺ Cl ⁻ ; (a-d) = 30, 40, 50 e 60%, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	71
Figura 19 - Proposta da reação de oxidação do CC sobre a superfície do CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻	71
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos obtidos para (a) CC 0,5 mmol L ⁻¹ sobre CPE, (b) sem adição e (c) com adição de CC 0,5 mmol L ⁻¹ sobre CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ . Tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	72
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos para HQ e CC ambos com concentração 0,5 mmol L ⁻¹ sobre (a) CPE e (b) CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ . Tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0), $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$	74
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) HQ 0,5 mmol L ⁻¹ e (B) CC 0,5 mmol L ⁻¹ sobre o CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ em uma faixa de pH de 3,0-10,0; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	75
Figura 23 - Efeito do pH da solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ sobre o E _{pa} para a HQ e CC ambos com concentração 0,5 mmol L ⁻¹ utilizando o CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ , $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	76
Figura 24 - Efeito do pH da solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ sobre a i _{pa} : (A) HQ 0,5 mmol L ⁻¹ e (B) CC 0,5 mmol L ⁻¹ utilizando o CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ , $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$	77
Figura 25 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (a-j: 10 – 300 mV s ⁻¹) utilizando o CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ : (A) HQ 0,5 mmol L ⁻¹ e (B) CC 0,5 mmol L ⁻¹ , tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0).	78
Figura 26 - Gráfico de i _p vs. $\nu^{1/2}$ obtidos para a HQ e o CC a partir da variação da velocidade de varredura.	79
Figura 27 - Gráfico de log i _p vs. log ν obtidos a partir da variação da velocidade de varredura. (A) HQ e (B) CC.	81
Figura 28 - Otimização dos parâmetros de DPV sobre a resposta analítica do CC 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sobre a superfície do CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ . Tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0). (A) Investigação da velocidade (B) amplitude de pulso e (C) incremento de potencial.	82
Figura 29 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando o CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) sem nenhuma adição (a), com adição de CC 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e HQ (b-m: 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0; 200,0; 250,0; 300,0; 350,0; 400,0 e 450,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$); (B) Curva de calibração para HQ.	83
Figura 30 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando o CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) sem nenhuma adição (a), com adição de HQ 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e CC (b-j: 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0; 200,0; 250,0 e 300,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$); (B) Curva de calibração para o CC.	84
Figura 31 - Esquema da preparação do GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻	93

Figura 32 - Coloração das soluções após a formação das NPs metálicas: (A) AuNPs e (B)AgNPs.	94
Figura 33 - Espectros de UV-vis da dispersão de AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ em diferentes períodos após sua síntese.	95
Figura 34 - Esquema da possível estabilização electroestérica das AuNPs pelo Si4Pic ⁺ Cl ⁻	96
Figura 35 - (A) Imagem de TEM e (B) distribuição do tamanho da AuNPs estabilizadas em Si4Pic ⁺ Cl ⁻	97
Figura 36 - Imagens de SEM-FEG obtidas para (A) superfície do GCE e (B) superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ (C) região destacada ampliada em 100.000 vezes.	98
Figura 37 - Voltamogramas cíclico obtidos para K ₃ [Fe(CN) ₆] 10,0 μmol L ⁻¹ em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ sobre a superfície do GCE (curva a) e sobre do GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ (curva b).	99
Figura 38 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para K ₃ [Fe(CN) ₆] 10,0 μmol L ⁻¹ em solução de KCl 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes velocidade de varredura utilizando o GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ , (B) Gráfico ip vs v e (C) gráfico log ip vs. log v.	100
Figura 39 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o <i>p</i> -NF 50,0 μmol L ⁻¹ sobre (a) GCE, (b) GCE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ e (c) GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ . Tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0), v= 50 mV s ⁻¹	102
Figura 40 - Proposta para a reação de redução do <i>p</i> -NF catalisada pela presença de AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ na superfície do GCE.	102
Figura 41 - Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) <i>p</i> -NF 50,0 μmol L ⁻¹ sobre o GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ variando o pH da solução entre 2,0 a 6,0 e (B) pH entre 6,0 a 10,0. (C) Variação do E _{pc} e (D) variação de i _{pc} em função do pH. Tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹	104
Figura 42 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (10 – 200 mV s ⁻¹) para o <i>p</i> -NF 50,0 μmol L ⁻¹ sobre GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ e (B) log i _{pc} vs. log v, tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0).	105
Figura 43 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para <i>o</i> -NF, <i>m</i> -NF e <i>p</i> -NF separadamente, (B) detecção dos três isômeros e (C) detecção seletiva do <i>o</i> -NF e do <i>p</i> -NF. Tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0). As concentrações dos isômeros foram 1,0 μmol L ⁻¹	106
Figura 44 - Otimização dos parâmetros de DPV sobre a resposta analítica do <i>p</i> -NF 1,0 μmol L ⁻¹ sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ . Tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0). (A) investigação da velocidade (B) amplitude e (C) incremento.	107
Figura 45 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o <i>p</i> -NF (a-i: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 μmol L ⁻¹) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ em tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) e (B) Curva de calibração. .	108
Figura 46 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o <i>p</i> -NF (a-i: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 μmol L ⁻¹) na presença de <i>o</i> -NF (0,5 μmol L ⁻¹) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ em tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) e (B) Curva de calibração.	110

Figura 47 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o *o*-NF (a-i: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) e (B) Curva de calibração. ... 112

Figura 48- (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o *o*-NF (a-i: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de *p*-NF (0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) e (B) Curva de calibração. 113

Figura 49 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o *p*-NF e *o*-NF (a-i: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) , (B) Curva de calibração para o *p*-NF e (C) curva de calibração para o *o*-NF..... 115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Teores máximos de fenóis permitido em água pelo CONAMA*... ..	47
Tabela 2 - Dados obtidos a partir das curvas de calibração da HQ e do CC... ..	86
Tabela 3 - Comparação do desempenho do CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ com outros eletrodos modificados empregados na detecção de HQ e CC.....	86
Tabela 4 - Valores de RSD calculados realizando medidas diferentes com mesmo eletrodo.....	87
Tabela 5 - Valores de RSD calculados utilizando três eletrodos diferentes.....	87
Tabela 6 - Dados das curvas de calibração obtidas na detecção do <i>p</i> -NF na ausência e na presença do <i>o</i> -NF.....	111
Tabela 7 - Dados das curvas de calibração obtidas na detecção do <i>o</i> -NF na ausência e na presença do <i>p</i> -NF.....	114
Tabela 8 - Dados das curvas de calibração obtidas na detecção simultânea do <i>p</i> -NF do <i>o</i> -NF.....	116
Tabela 9 - Comparação do desempenho do CGE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻ com outros GCE modificados.....	117

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Ag/AgCl – Eletrodo de referência de prata/cloreto de prata
- AgNPs – Nanopartículas de prata
- AuNPs – Nanopartículas de ouro
- AuNPs- Si4Pic⁺Cl⁻ – Nanopartículas de ouro estabilizadas no cloreto de 3-n-propil-4-picolina silsesquioxano
- BMIMBF₄ - tetrafluoroborato de 1-butil-3- metilimidazólio
- CC – Catecol
- CMEs – Eletrodos quimicamente modificado (do inglês, *chemically modified electrodes*)
- CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CPE – Eletrodo de pasta de carbono (do inglês, *carbon paste electrode*)
- CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ – Eletrodo de pasta de carbono modificado com cloreto de 3-n-propil-4-picolina silsesquioxano
- CV – Voltametria cíclica (do inglês, *cyclic voltammetry*)
- DMcT – 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol
- DPV – Voltameria de pulso diferencial (do inglês, *differential pulse voltammetry*)
- E – Potencial
- E_{pa} – Potencial de pico de oxidação
- E_{pc} – Potencial de pico de redução
- FEPA – (4-ferroceniletino)fenilamina
- GCE – Eletrodo de carbono vítreo (do inglês, *glassy carbon electrode*)
- GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ – Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas no cloreto de 3-n-propil-4-picolina silsesquioxano
- GCE/Si4Pic⁺Cl⁻ – Eletrodo de carbono vítreo modificado com cloreto de 3-n-propil-4-picolina silsesquioxano
- GO – Óxido de grafeno
- GMC – (do inglês, *graphitic mesoporous carbon*)
- GR – Grafeno
- HQ – Hidroquinona
- i_{pa} – Corrente de pico de oxidação
- i_{pc} – Corrente de pico de redução
- LbL – (do inglês, *Layer-by-Layer*)
- LD – Limite de detecção
- LQ – Limite de quantificação
- LSV – Voltametria de varredura linear (do inglês, *linear sweep voltammetry*)
- m-NF – meta-Nitrofenol

nm – Nanômetro
o-NF – *orto*-Nitrofenol
PANI – polianilina
p-NF – *para*-Nitrofenol
PtNPs – Nanopartículas de platina
RSD – Desvio padrão relativo (do inglês, *relative standard deviation*)
SEM-FEG – Microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *scanning electron microscopy–field emission gun*)
Si4Pic⁺Cl⁻ – cloreto de 3-*n*-propil-4-picolina silsesquioxano
SiDb⁺Cl⁻ – cloreto de 1-azonia-4-azabicyclo[2,2,2]octano-silsesquioxano
SiPy⁺Cl⁻ – cloreto de propil-piridínio-silsesquioxano
SWCNHs – (do inglês, *Single-walled carbon nanohorns*)
SWV – Voltametria de onda quadrada (do inglês, *square wave voltammetry*)
TEM – Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy*)
UV-vis – Ultravioleta-visível
V – “Volt”, unidade de potencial
v – velocidade de varredura
 η – Sobrepotencial

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. Fundamentação teórica.....	29
1.1 Eletrodos quimicamente modificados	29
1.2 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos.....	33
1.2.1 Silsesquioxanos.....	34
1.3 Cloreto de 3- <i>n</i> -propil-4-picolina silsesquioxano.....	36
1.4 Eletrodos modificados utilizando silsesquioxanos.....	37
1.5 Nanopartículas metálicas	40
1.5.1 Silsesquioxanos como estabilizante de NPs metálicas.....	44
1.6 Compostos fenólicos.....	45
1.6.1 Determinação eletroquímica dos isômeros do dihidroxibenzeno.....	48
1.6.2 Determinação eletroquímica dos isômeros do nitrofenol.....	52
Capítulo 2. objetivos	57
2.1 Objetivo geral	57
2.2 Objetivos específicos – CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻	57
2.3 Objetivos específicos – GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻	57
CAPÍTULO 3. Comportamento eletroquímico dos isômeros do dihidroxibenzeno sobre a superfície do CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻	59
3.1 Introdução	59
3.2 Procedimento experimental.....	60
3.2.1 Reagentes e soluções.....	60
3.2.2 Instrumentação	61
3.2.3 Preparação do CPE modificado	62
3.2.4 Medidas eletroquímicas	63
3.3 Resultados e discussão.....	63
3.3.1 Etapa de condicionamento	63
3.3.2 Regeneração das condições iniciais da superfície do CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻	65
3.3.3 Comparação entre diferentes porcentagens de Si4Pic ⁺ Cl ⁻ no CPE.....	70
3.3.4 Avaliação da seletividade do CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻	73
3.3.5 Influência do pH do eletrólito suporte.....	74
3.3.6 Caracterização eletroquímica da HQ e CC sobre o CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻ ...	77
3.3.7 Detecção sequencial de HQ e CC	81
3.3.8 Repetibilidade e estabilidade do CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻	87
3.4 Consideração finais.....	88
CAPÍTULO 4. Comportamento eletroquímico dos isômeros do nitrofenol sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻	89
4.1 Introdução	89
4.2 Procedimento Experimental	90

4.2.1	Reagentes e soluções	90
4.2.2	Instrumentação.....	91
4.2.3	Síntese das NPs.....	92
4.2.4	Preparação do GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻	92
4.2.5	Medidas eletroquímicas	93
4.3	Resultados e discussão.....	93
4.3.1	Caracterização das NPs.....	93
4.3.2	Efeito das AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻	98
4.3.3	Comportamento eletroquímico do <i>p</i> -NF sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻	101
4.3.4	Influência do pH do eletrólito suporte	102
4.3.5	Influência velocidade de varredura	104
4.3.6	Resposta eletroquímica dos três isômeros de NF sobre o GCE/AuNPs- Si4Pic ⁺ Cl ⁻	105
4.3.7	Detecção eletroanalítica do <i>p</i> -NF e do <i>o</i> -NF.....	107
4.3.8	Repetibilidade e estabilidade do CGE/AuNPs-Si4Pic ⁺ Cl ⁻	117
4.4	Considerações finais	118
	PERSPECTIVAS	119
	REFERÊNCIAS.....	121

APRESENTAÇÃO

Nos últimos anos, o interesse pela utilização de técnicas eletroquímicas para determinação dos mais variados compostos tem sido cada vez maior. Um fator que tem contribuído fortemente para isso é que o avanço da tecnologia permitiu a portabilidade dos equipamentos que disponibilizam estas técnicas. Isso possibilita que determinações eletroquímicas possam ser realizadas *in loco*. Outra vantagem é que estes equipamentos se tornaram também mais sensíveis. Porém, para que estas vantagens sejam aproveitadas é preciso que o sensor eletroquímico corresponda à altura. Desta forma, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos sensíveis e seletivos é fundamental. A modificação dos eletrodos convencionais permite além de melhorar o desempenho destes dispositivos, torná-los sensores feitos sob medida para aplicações eletroanalíticas.

Entre os inúmeros compostos eletroativos que podem ser determinados eletroquimicamente estão os compostos fenólicos, os quais são amplamente utilizados na indústria para os mais diversos fins. Atualmente existe uma grande preocupação do ponto de vista ambiental em relação a estes compostos. Um dos principais motivos é que o fenol e seus derivados apresentam um alto grau de toxicidade, podendo mesmo em baixas concentrações ser prejudicial à saúde de seres humanos e outros animais.

Neste sentido, o objetivo deste trabalho foi investigar o uso de um silsesquioxano no desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados. Os sensores eletroquímicos desenvolvidos foram então testados na detecção eletroquímica de compostos fenólicos.

O material utilizado para construção dos sensores foi o $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, o qual pode se apresentar tanto na forma insolúvel quanto na forma solúvel em água. Desse modo, este trabalho foi desenvolvido utilizando as duas formas do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, que tiveram duas diferentes aplicações e que serão apresentadas em capítulos distintos.

Esta tese então é constituída por cinco capítulos. O primeiro capítulo apresenta uma fundamentação teórica a respeito do trabalho desenvolvido. O segundo capítulo apresenta os objetivos do trabalho. O terceiro descreve o desenvolvimento de um CPE modificado com a forma insolúvel do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, o qual foi aplicado na detecção sequencial de HQ e CC. O quarto capítulo descreve o uso da forma solúvel do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ como agente estabilizante de AuNPs. A dispersão coloidal obtida foi utilizada para modificar a superfície de um GCE

através da formação de um filme. O sensor foi aplicado na detecção sequencial e simultânea do *o*-NF e *p*-NF. Por fim, estão apresentadas as perspectivas e referências citadas ao longo do texto.

CAPÍTULO 1. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.1 Eletrodos quimicamente modificados

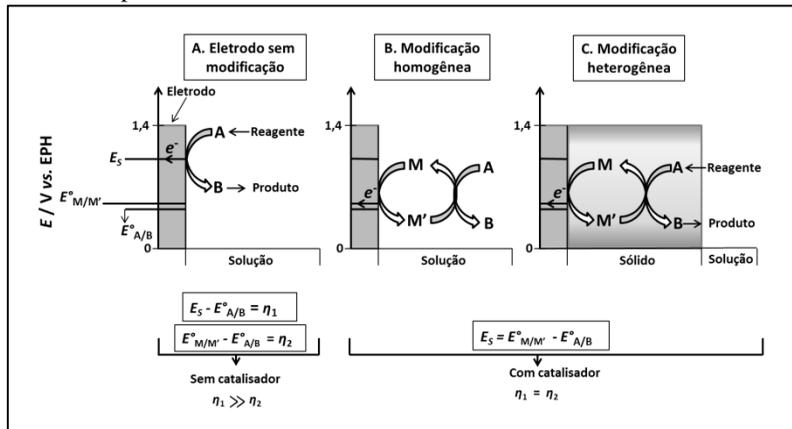
O termo “eletrodos quimicamente modificados” (do inglês, *chemically modified electrodes* - CMEs) foi inicialmente utilizado na eletroquímica por Murray e colaboradores, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, devidamente imobilizadas em sua superfície. Até o início da década de 70, eram utilizados apenas eletrodos convencionais compostos por materiais como mercúrio, platina, ouro e carbono (MURRAY, 1980; SOUZA, 1997; PEREIRA *et al.*, 2002).

O principal objetivo de modificar a superfície de eletrodos é possibilitar ou melhorar alguma propriedade eletroquímica, a qual normalmente não é possível ou é dificultada utilizando eletrodos convencionais. Estas propriedades incluem sensibilidade, seletividade, estabilidade química ou eletroquímica. Porém, uma das características mais marcantes dos CMEs, é sua propriedade electrocatalítica. Normalmente, os processos de transferência de carga de espécies eletroativas durante reações redox exibem um sobrepotencial (η) alto. A modificação da superfície do eletrodo pode facilitar a transferência de carga através da diminuição do η .

A Figura 1 apresenta um exemplo típico de um processo electrocatalítico na superfície de um eletrodo modificado onde ocorre um decréscimo do η . O mediador redox M/M' (reversível) com potencial padrão $E^\circ_{M/M'}$ foi utilizado para modificar a superfície de um eletrodo convencional e promover a reação irreversível: $A \rightarrow B + e^-$. Um η relativamente alto é observado no eletrodo sem modificação (A), enquanto que na presença de M/M' (B e C), a reação foi promovida pela mediação redox em $E^\circ_{M/M'}$ com um η mais baixo. Este tipo de eletrodo não é apenas sensível e seletivo, mas também rápido para aplicações electroanalíticas (ZEN *et al.*, 2003).

Dessa forma, a modificação da superfície de eletrodos, permite melhorar o desempenho destes dispositivos e aplicá-los na determinação de diferentes compostos eletroativos de maneira específica (PEREIRA *et al.*, 2002).

Figura 1 - Representação esquemática de uma reação de oxidação de $A \rightarrow B + e^-$ sobre a superfície de um eletrodo convencional e de um eletrodo modificado.



Os termos M e M' correspondem ao mediador redox reversível no seu estado reduzido e oxidado, respectivamente, η corresponde ao sobrepotencial. Os termos E_S , $E_{M/M'}^\circ$, $E_{A/B}^\circ$ correspondem aos potenciais não catalisados, mediado por M/M' e padrão, respectivamente, para a reação mencionada acima. Na reação catalisada em meio homogêneo (B), o mediador M/M' e o reagente estão em solução. Na reação catalisada heterogênea (C), o mediador M/M' está ligado na superfície do eletrodo. **Fonte:** Adaptado de ZEN *et al.*, 2003.

Um CME consiste basicamente de duas partes, o eletrodo base (substrato) e o agente modificador. Sua preparação pode ser feita de diferentes maneiras. A escolha do método mais adequado deve levar em consideração as características analíticas desejadas para o CME e principalmente o substrato, cuja superfície sofrerá a modificação. Além de propriedades eletroquímicas apropriadas o substrato deve ser adequado para o tipo de imobilização escolhida (SOUZA, 1997; PEREIRA *et al.*, 2002).

De maneira geral existem quatro métodos para imobilizar espécies quimicamente ativas na superfície de eletrodos: adsorção (ou quimisorção), ligação covalente, filmes poliméricos e materiais compostos (PEREIRA *et al.*, 2002; ZEN *et al.*, 2003). A Figura 2 mostra uma representação das quatro maneiras possíveis de preparar um CME.

I – Adsorção: consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado seguida da exposição, geralmente por imersão, do eletrodo nesta solução. Este método foi o pioneiro no processo de

modificação de superfície de eletrodos e até hoje é muito empregado devido à sua simplicidade. Basicamente, as propriedades de interações químicas ou físicas são exploradas para formar monocamadas sobre a superfície do eletrodo. A monocamada auto-organizada de tióis conhecida como SAM (do inglês, *self-assembled monolayer*), adsorvida quimicamente sobre a superfície de um eletrodo de ouro é um dos exemplos mais conhecidos neste caso. Vários tipos de interações (por exemplo, interação intermolecular e van der Waals) contribuem para a formação da monocamada, porém a maior contribuição energética para uma SAM sobre a superfície de ouro é a quimissorção ($160\text{--}200\text{ kJ mol}^{-1}$) (ALKIRE *et al.*, 2009). Apesar da quimissorção ocorrer através da formação de uma ligação covalente entre o enxofre e o ouro, não há alteração de grupos funcionais na superfície do substrato, desta forma, este método é classificado como adsorção e não ligação covalente.

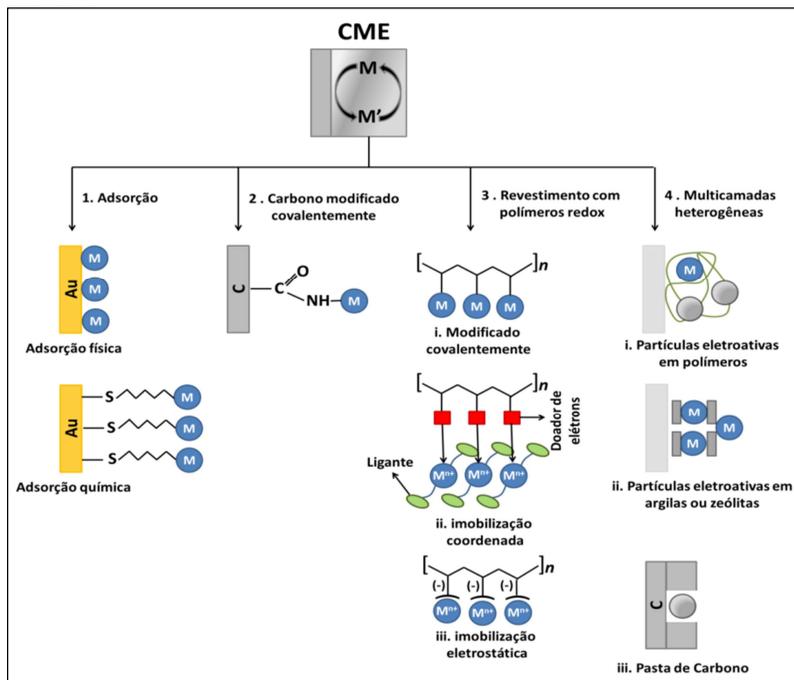
II – Ligação covalente: o modificador é ligado covalentemente ao eletrodo através da alteração de grupos funcionais existentes em sua superfície. Muitas vezes são usados grupos funcionais específicos, o que também é de grande interesse na preparação de um CME. Este método pode ser empregado utilizando reações de silanização e óxidos presentes no substrato. Eletrodos metálicos oxidados em meio ácido, apresentam uma fina camada de óxido muito reativa em relação aos silanos. Os silanos podem atuar como um tipo de ponte para imobilizar um grupo funcional específico. A superfície de eletrodos à base de carbono também pode ser modificada por este método devido à presença de grupos funcionais como alcoóis, ácidos carboxílicos, cetonas e anidridos. Dessa forma, a modificação deste tipo de substrato é baseada na manipulação de tais grupos funcionais frente a compostos como aminas, organosilanos, cloreto de tionilas, etc. No entanto, a limitação de apenas uma monocamada, às vezes pode restringir a quantidade de espécies eletroativas na superfície do eletrodo. A utilização de filmes poliméricos é uma alternativa para contornar esta desvantagem.

III – Filmes poliméricos: trata-se do recobrimento da superfície do eletrodo com filmes de polímeros condutores ou permeáveis ao eletrólito suporte e à espécie de interesse. Em geral, existem quatro classes de filmes poliméricos que são utilizados na modificação de eletrodos: (1) os filmes condutores são muito empregados devido à sua característica de aumentar a velocidade de transferência de elétrons; (2) os filmes de troca iônica, nos quais o componente redox ativo é um contra íon de um filme poli-iônico como o Nafion ou polivinilpiridina;

(3) os filmes não condutores, os quais possuem uma característica permeável sendo muito usados em biossensores para imobilizar biocomponentes e mediadores. E, por fim, (4) os filmes de membranas compostas, que apresentam características de se combinar efetivamente com mais de um filme polimérico.

IV – Formação de compósitos: este método é baseado na mistura do agente modificador diretamente com o substrato. Neste caso, muitos materiais como argila, zeólitas, resina epóxi, polímeros, entre outros, podem ser utilizados. Esta é uma maneira adequada de modificar eletrodos à base de carbono em pó, como por exemplo, pasta de carbono (SOUZA, 1997; PEREIRA *et al.*, 2002). A preparação do CPE além de simples é barata, pois, podem ser usados materiais de fácil obtenção. Basicamente um CPE modificado consiste de grafite em pó (ou outros materiais de carbono), um agente aglutinante e o modificador. Muitos eletrodos à base de compósitos de nanotubos de carbono são preparados desta forma (ALKIRE *et al.*, 2009). Como agente aglutinante geralmente é utilizado um líquido orgânico (como por exemplo, óleo mineral) que deve ser quimicamente e eletroquimicamente inerte, com baixa volatilidade, imiscível com a solução do analito e deve preencher os interstícios entre as partículas de grafite.

Figura 2 - Representação esquemática de diferentes tipos de modificação de eletrodos.



Fonte: Adaptado de ZEN *et al.*, 2003

1.2 Materiais híbridos orgânico-inorgânicos

Com o avanço da tecnologia houve uma intensa busca por materiais que combinassem certas propriedades que não são encontradas nos materiais convencionais. Então, começaram a surgir os primeiros materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Como o próprio nome diz, estes materiais são preparados a partir da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos, cujas propriedades são diferenciadas de seus precursores (ARGUELLO *et al.*, 2010). Essas propriedades diferenciadas surgem da combinação de propriedades mecânicas e térmicas, como por exemplo, de materiais cerâmicos, com a processabilidade e a flexibilidade de compostos orgânicos (BANEY *et al.*, 1995; MAGOSSO *et al.*, 2010).

Um dos materiais mais antigos constituídos pela mistura de compostos orgânicos e inorgânicos provém da indústria de tintas, onde

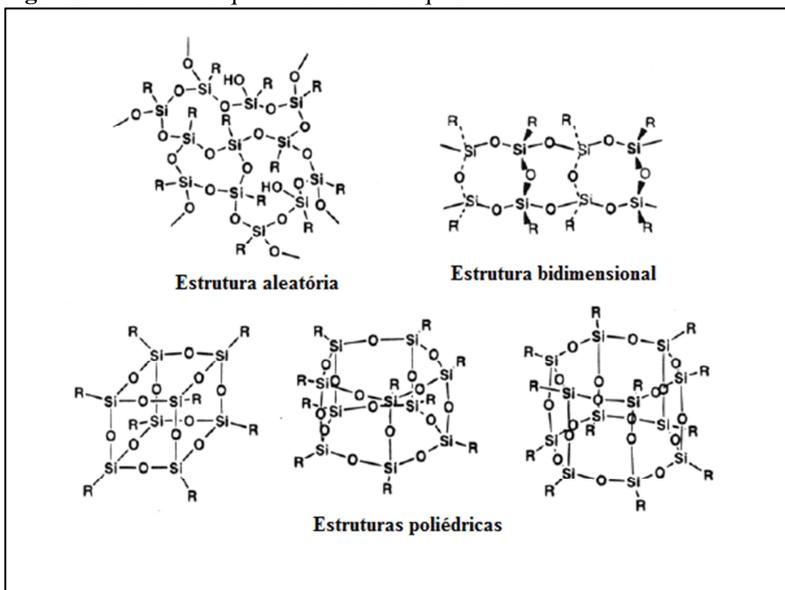
eram adicionados pigmentos inorgânicos em misturas orgânicas. Porém, o termo “híbridos orgânico-inorgânicos” surgiu nos últimos 20 anos, com a utilização dos silsesquioxanos como sendo a “ligação” entre os dois componentes (orgânicos e inorgânicos).

1.2.1 Silsesquioxanos

Os silsesquioxanos geralmente são denominados na literatura como “ormosils” (do inglês, *organically modified silicates*). Seu desenvolvimento se iniciou em 1930 nas empresas Corning Glass Works e General Electric, com base em um trabalho acadêmico de F. S. Kipping. A criação destes materiais revolucionou a indústria do silicone, na qual seus primeiros produtos comercializados (resinas de silicone) eram compostos principalmente de silsesquioxanos. Essas resinas de silicone eram utilizadas como isolantes elétricos em ambientes com altas temperaturas (JOSÉ e PRADO, 2005).

O termo silsesquioxano se refere a estruturas com a fórmula empírica $(\text{RSiO}_{3/2})_n$, onde R pode ser um hidrogênio ou um substituinte orgânico como um alquil, vinil, aril, fenil ou um grupo organofuncional derivado de algum desses grupos (BANEY *et al.*, 1995). A propriedade mais destes materiais é sua estabilidade térmica. As unidades $\text{RSiO}_{3/2}$ podem se combinar formando diferentes estruturas como aleatórias, bidimensionais e inclusive poliedros, Figura 3.

Figura 3 - Estruturas químicas dos silsesquioxanos.



Fonte: Adaptado de BARNEY *et al.*, 1995.

Estes materiais podem ser sintetizados pela incorporação de polímeros orgânicos à rede de sílica gerada *in situ*, através de um processo chamado “sol-gel”. Neste processo, os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções como, por exemplo, o tetraetilortossilicato (TEOS), onde se promovem as reações de hidrólise e condensação (BANEY *et al.*, 1995; JOSÉ e PRADO, 2005).

As propriedades únicas resultantes da síntese dos materiais híbridos orgânico-inorgânicos contendo silsesquioxanos oferecem a estes uma grande perspectiva do ponto de vista tecnológico. Estes materiais podem ter uma série de aplicações como, por exemplo, em dispositivos ópticos, dispositivos eletrônicos, em catálise homogênea e heterogênea, biomateriais, revestimentos, etc (MUXEL *et al.*, 2007; ARGUELLO *et al.*, 2010; MAGOSSO *et al.*, 2010).

Outra característica importante é que os silsesquioxanos podem ser sintetizados na sua forma solúvel ou insolúvel em água, pelo simples ajuste da proporção durante sua síntese (GUSHIKEM *et al.*, 2008). Isto tem possibilitado a aplicação destes materiais também no desenvolvimento de sensores eletroquímicos de diferentes formas.

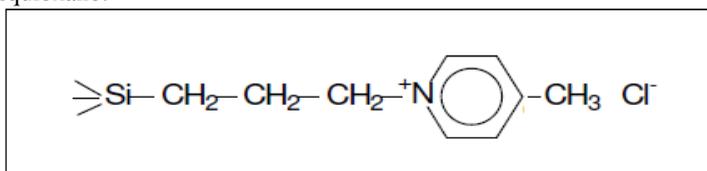
Quando apresentado na forma insolúvel, eles podem ser utilizados na construção de CPEs modificados. Já na sua forma solúvel, podem ser usados para modificar a superfície de diferentes substratos como FTO (do inglês, *fluorine doped tin oxide*), SiO₂, SiO₂/Al₂O₃, Al₂O₃, grafite, carbono vítreo, entre outros, por meio da formação de um filme (ARGUELLO *et al.*, 2010).

Silsesquioxanos que apresentam carga em sua estrutura química podem atuar como excelentes adsorventes. Esta propriedade juntamente com sua solubilidade em água, tem tornado possível também o uso destes materiais como agentes estabilizantes de nanopartículas (NPs) metálicas. Silsesquioxanos solúveis em água carregados positivamente podem adsorver complexos metálicos (por exemplo, CuCl₂, ZnCl₂, AuCl₄⁻, PtCl₆²⁻) o que possibilita a síntese de NPs (MAGOSSO *et al.*, 2009; DE MENEZES *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2012; SILVA *et al.*, 2014).

1.3 Cloreto de 3-*n*-propil-4-picolina silsesquioxano

O polímero Si₄Pic⁺Cl⁻, também conhecido como cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano, é um tipo de silsesquioxano que possui em sua estrutura uma carga positiva devido à presença do grupo picolina. A Figura 4 mostra a representação idealizada da estrutura química do Si₄Pic⁺Cl⁻. Esta carga positiva faz com que este composto seja capaz de imobilizar espécies aniônicas (MAGOSSO *et al.*, 2006). Dependendo da quantidade destes grupos catiônicos, o Si₄Pic⁺Cl⁻ pode ser sintetizado tanto na sua forma solúvel ou insolúvel em água.

Figura 4 - Estrutura química idealizada do cloreto de 3-*n*-propil-4-picolina silsesquioxano.



Fonte: Extraído de MAGOSSO *et al.*, 2006.

A forma insolúvel do Si₄Pic⁺Cl⁻ foi sintetizada pela primeira vez por Magosso e colaboradores (2006). Este material foi investigado inicialmente na adsorção de complexos metálicos do tipo MCl₄²⁻ e MCl₃⁻ (onde M= Zn²⁺, Cd²⁺ ou Hg²⁺) em meio aquoso. A capacidade de

troca iônica alcançada pelo $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ para as espécies investigadas foi $1,5 \text{ mmol g}^{-1}$, mostrando que este silsesquioxano pode ser muito útil na remoção destes metais em meio aquoso. Posteriormente, este composto foi aplicado para adsorção de Zn^{2+} e Cu^{2+} em soluções de etanol. A capacidade de troca iônica alcançada foi aproximadamente $0,8 \text{ mmol g}^{-1}$ (MAGOSSO *et al.*, 2009).

Apesar das propriedades dos silsesquioxanos despertarem o interesse de pesquisadores em diversas áreas, o uso destes materiais, em especial o $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, tem sido pouco explorado no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. A próxima seção apresenta alguns trabalhos encontrados na literatura utilizando diferentes tipos de silsesquioxanos empregados para este propósito.

1.4 Eletrodos modificados utilizando silsesquioxanos

Apesar dos silsesquioxanos serem conhecidos desde 1930, a sua utilização no desenvolvimento de CMEs começou a ser explorada a pouco mais de uma década. A seguir estão apresentados alguns trabalhos encontrados a respeito deste assunto.

Alfaya e colaboradores (ALFAYA *et al.*, 2000) recobriram uma superfície de grafite com um filme fino do polímero cloreto de 3-n-propil-piridínio silsesquioxano. Sobre este filme foi adsorvido $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ por meio de uma reação de troca iônica. O eletrodo resultante mostrou-se eficiente para a oxidação eletroquímica de ácido ascórbico e foi utilizado para determinação desta espécie em comprimidos de vitamina C e sucos de laranja processados. Usando a técnica de cronoamperometria o limite de detecção alcançado foi de $24,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Além disso, o eletrodo apresentou boa estabilidade e não apresentou interferência de outras espécies presentes nas amostras.

Lucho e colaboradores (LUCHO *et al.*, 2004) prepararam um eletrodo de pasta de carbono modificado com cloreto de 3-n-propil-piridínio silsesquioxano e fosfato de alumínio. Neste eletrodo, foi adsorvida ftalocianina tetrasulfonada de Co (II) e o mesmo foi utilizado como sensor eletroquímico para determinação de ácido oxálico. Os resultados alcançados pelos autores mostraram que este eletrodo apresentou boa estabilidade e um limite de detecção de $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para oxidação do ácido oxálico.

Fujiwara e colaboradores (FUJIWARA *et al.*, 2003) adsorveram o íon hexacianoferrato sobre um material composto de $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ com auxílio do polímero cloreto de n-propil-piridínio silsesquioxano. O

material resultante foi utilizado na modificação de um eletrodo de pasta de carbono e testado na eletro-oxidação da cisteína. Ensaios de voltametria cíclica (do inglês, *cyclic voltammetry* – CV) mostraram que a resposta eletroquímica deste composto sobre a superfície deste eletrodo não foi alterada significativamente com a variação de pH. Além disso, o eletrodo apresentou boa estabilidade e reprodutibilidade podendo ser aplicado no estudo eletroquímico da cisteína.

Fujiwara e colaboradores (FUJIWARA *et al.*, 2005) também utilizaram o mesmo procedimento descrito acima para desenvolver um eletrodo de pasta de carbono modificado, o qual foi testado na eletro-oxidação da hidrazina. Porém, ao invés do íon hexacianoferrato, o material adsorvido foi uma porfirina de ferro (III). O eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de intensidade de corrente em função da concentração de hidrazina na faixa de 50,0 – 600,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, mostrando-se muito atrativo como sensor eletroquímico.

Muxel e colaboradores (MUXEL *et al.*, 2007) desenvolveram um eletrodo íon seletivo pelo simples recobrimento de um bastão de grafite com o cloreto de 3-n-propil-piridínio silsesquioxano, o qual foi testado na determinação de Cr (VI) em amostras de águas residuais de indústrias de galvanoplastia e de couro. O eletrodo apresentou uma excelente seletividade na presença de diferentes ânions, além de uma boa estabilidade e reprodutibilidade. A resposta linear obtida para Cr (VI) foi de 3,1 – 1.800,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, enquanto que o limite de detecção foi de 2,8 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Arguello e colaboradores (ARGUELLO *et al.*, 2009) desenvolveram um compósito de carbono cerâmico composto de ftalocianina de cobalto imobilizada pelo polímero cloreto de 3-n-propilpiridídeo silsesquioxano. Este compósito foi usado como material para confecção de um eletrodo modificado que foi testado na determinação de ácido oxálico. Utilizando a técnica de cronoamperometria, o eletrodo modificado apresentou uma resposta linear de intensidade de corrente de oxidação do ácido oxálico em função da sua concentração em uma faixa de 16,0 – 1.500,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O limite de detecção alcançado foi de 7,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Magosso e colaboradores (MAGOSSO *et al.*, 2010) utilizaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com um polímero denominado cloreto de 3-n-propil-3-picolina silsesquioxano para determinação de nitrito em amostra de água. A oxidação do nitrito na superfície deste eletrodo apresentou uma resposta de corrente cerca de três vezes maior em relação ao eletrodo sem modificação. Este eletrodo também

apresentou um limite de detecção de $1,86 \mu\text{mol L}^{-1}$ demonstrando ser um sensor eficiente para nitrito em soluções aquosas.

De Jesus e colaboradores (DE JESUS *et al.*, 2011) confeccionaram filmes finos nanoestruturados sobre um substrato de FTO utilizando o cloreto de 3-*n*-propil-piridínio-silsesquioxano como um polycation e ftalocianina de cobre como um poliânion utilizando a técnica Layer-by-Layer (LbL). Estes filmes apresentaram uma boa eletroatividade e foram aplicados para detecção de dopamina e na presença ácido ascórbico. A curva de calibração obtida através da técnica de DPV apresentou uma resposta linear para concentração de dopamina entre $90,0 - 2.300,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, além de uma separação de pico de $0,500 \text{ V}$ entre as duas espécies.

Do Carmo e colaboradores (DO CARMO *et al.*, 2011) desenvolveram um eletrodo modificado de pasta de carbono com compósito de azida de cobre de octa(3-aminopropil)octasilsesquioxano. Este eletrodo foi aplicado na determinação de ácido ascórbico em diferentes produtos farmacêuticos comerciais. A faixa linear obtida para a oxidação do ácido ascórbico foi de $0,1 - 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, enquanto que o limite de detecção foi de $69,0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Shen e colaboradores (SHEN *et al.*, 2012) recobriram a superfície de um eletrodo de carbono vítreo usando a técnica LbL com filmes compostos por óxido de grafeno e um silsesquioxano oligomérico poliedral. Este eletrodo foi utilizado para determinação direta de 1-hidroxipireno em amostras de urina. A curva de calibração obtida utilizando a técnica de DPV e um tempo de pré concentração de 40 min foi linear entre $0,1 - 12,5 \mu\text{mol L}^{-1}$. O limite de detecção obtido foi de $40,0 \text{ nmol L}^{-1}$.

Do Carmo e colaboradores (DO CARMO *et al.*, 2012) adsorveram ferroceno em um polímero de silsesquioxano sólido denominado octa(hidridodimetilsiloxi) silsequioxano. Este compósito foi usado para modificar um eletrodo de pasta de carbono e seu desempenho eletroquímico foi investigado na oxidação do ácido ascórbico. Os voltamogramas cíclicos obtidos apresentaram uma resposta linear da corrente em função da concentração de ácido ascórbico entre $0,1 - 1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ e um limite de detecção de $56,0 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Como pôde ser visto nesta seção, os silsesquioxanos foram pouco explorados na modificação de eletrodos. Além disso, a maioria dos trabalhos utilizou estes materiais apenas como matriz para imobilizar uma determinada espécie eletrocatalítica, e esta então, atuou como mediadora de elétrons.

Nesta tese, utilizou-se a forma insolúvel do polímero $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ para modificar um CPE e sua forma solúvel foi investigada como agente estabilizante de AuNPs, a qual foi aplicada para modificar a superfície de um GCE através da formação de um filme.

1.5 Nanopartículas metálicas

Nas últimas décadas, os materiais em escala nanométrica, principalmente quando se refere à NPs metálicas, têm despertado o interesse de vários pesquisadores em diferentes áreas.

Metais nobres como ouro, platina e prata estão entre os metais mais investigados, em particular, por causa de suas propriedades eletrônicas e eletrocatalíticas (CAMPBELL e COMPTON, 2010; IOST e CRESPILO, 2012). Devido ao efeito do tamanho, as NPs metálicas apresentam propriedades físicas e químicas distintas do metal de origem com dimensões maiores que a nanoescala (bulk) (PINGARRON et al., 2008).

Apesar de parecer uma tecnologia recente, o uso de NPs metálicas é muito mais antigo do que se imagina, porém na época, este conceito não era conhecido. Um exemplo disso é o cálice de Lycurgus, Figura 5. Essa peça, datada do período romano (século IV, D.C.), possui em sua constituição NPs de ouro e prata, cuja cor depende do ângulo de incidência da luz visível sobre a sua superfície. Quando iluminado por fora, a reflexão da luz pela superfície do cálice, leva à coloração verde. Quando iluminado por dentro, origina a cor vermelha (MARTINS e TRINDADE, 2012).

Figura 5 - Imagens do cálice de Lycurgus exposta no Museu Britânico.



Fonte: Extraído de MARTINS E TRINDADE, 2012.

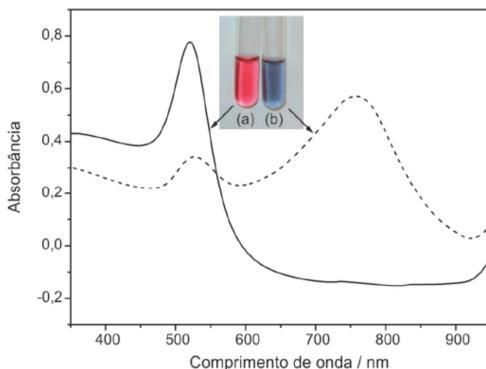
Apenas em 1857, Michael Faraday propôs uma explicação científica relacionando a cor vermelha com o tamanho das partículas de ouro. Faraday sugeriu que a interação da luz visível com as partículas de ouro finamente divididas e dispersas no solvente, era responsável pela cor observada. Quase um século depois, Jonh Turkevich descobriu com o uso de um microscópio eletrônico, que o tamanho médio das partículas em dispersões de ouro com coloração vermelha era inferior a 10 nm (TOMA e BONIFÁCIO, 2005; MARTINS e TRINDADE, 2012).

A dimensão das NPs metálicas está diretamente relacionada com a sua coloração. Nanopartículas de ouro (AuNPs) com tamanho médio inferior a 20 nm apresentam uma coloração vermelha, devido às transições entre bandas eletrônicas que acomodam os elétrons superficiais (plasmons), denominada de banda plasmônica. Com o aumento do tamanho médio, as AuNPs tendem a coloração violeta. Isso porque a densidade dos estados eletrônicos aumenta e assim, ocorre uma diminuição da energia de estado de transição entre as bandas eletrônicas (TOMA e BONIFÁCIO, 2005).

Um pico de absorção específico, atribuído à banda plasmônica, pode ser obtido em determinada região do espectro, o que permite a caracterização das NPs metálicas através de espectroscopia de UV-vis. AuNPs com diâmetro médio inferior a 10 nm apresentam um pico de absorção máximo em meio aquoso em torno de 517 nm, enquanto que diâmetros médios de 48 e 99 nm apresentam picos de absorção máximos em 533 e 575 nm, respectivamente (TOMA e BONIFÁCIO, 2005; MARTINS e TRINDADE, 2012; MELO JR. *et al.*, 2012).

A Figura 6 apresenta os espectros de absorção de AuNPs antes e depois da adição de cistamina à solução coloidal. O pico de absorção em 519 nm se refere à AuNPs com tamanho médio de 12 nm. A solução apresenta uma coloração vermelha característica. Após a adição de cistamina, a coloração da solução passa de vermelha para azul. O pico de absorção da banda plasmônica é deslocado para 528 nm, juntamente com o surgimento de uma nova banda mais larga em 758 nm. O surgimento desta nova banda ocorre devido a agregação da AuNPs (MELO JR. *et al.*, 2012).

Figura 6 - Espectros de absorção na região UV-vis para soluções coloidais de AuNPs (a) antes e (b) depois da adição de cistamina.



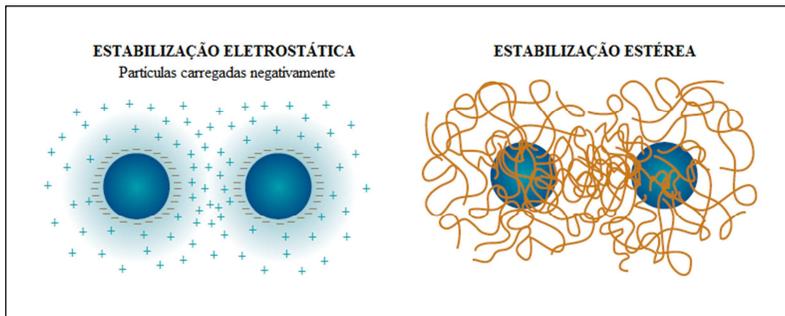
Fonte: Extraído de MELO JR. *et al.*, 2012)

Quando aplicadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, por exemplo, as NPs metálicas podem aumentar a área superficial ativa, melhorar a condutividade do sistema, aumentar a atividade electrocatalítica, melhorar a seletividade e aumentar a biocompatibilidade (CAMPBELL e COMPTON, 2010; YIN e QIN, 2013). Essas propriedades fazem das NPs metálicas materiais ideais para serem aplicados em eletroanalítica (CAMPBELL e COMPTON, 2010; YU *et al.*, 2011).

A obtenção de AuNPs é relativamente simples. O método mais comum foi desenvolvido por J. Turkevich em 1951. Neste, o íon citrato em meio aquoso é utilizado como agente estabilizante e redutor de HAuCl_4 para formar AuNPs com diâmetro médio de 20 nm.

Atualmente, outro método que utiliza o NaBH_4 como agente redutor na presença de um determinado estabilizante, pode fornecer AuNPs com diâmetro médio inferior a 10 nm. A presença do agente estabilizante é um fator muito importante na síntese das NPs metálicas, pois estas são termodinamicamente instáveis e tendem a se agregar. Existem basicamente duas maneiras de estabilizar NPs metálicas: repulsão eletrostática (estabilização eletrostática) ou impedimento estérico (estabilização estérica) (HANG *et al.*, 2009; MITCHNICK, 2009), como mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Representação da estabilização eletrostática e estabilização estérea de NPs.

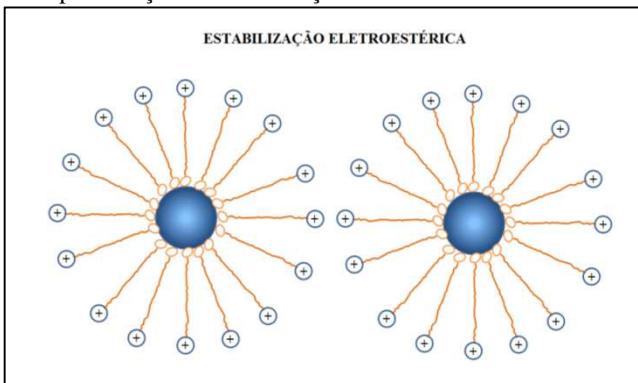


Fonte: Extraído de MITCHNICK, 2009.

A estabilização eletrostática pode ser obtida utilizando compostos iônicos, como por exemplo, haletos, carboxilatos ou poliânions dissolvidos em água. Estes compostos, juntamente com seus contra íon, podem se adsorver sobre a superfície das NPs formando uma dupla camada elétrica ao seu redor, a qual gera uma repulsão Coulombica entre elas. Se o potencial elétrico associado à dupla camada for suficientemente alto, a repulsão eletrostática evitará a agregação das NPs (AIKEN III e FINKE, 1999). Já a estabilização estérea, pode ser obtida utilizando polímeros e oligômeros. Estes compostos podem recobrir as NPs diminuindo o espaço entre elas e, assim, causar a diminuição da entropia do sistema. Este tipo de estabilização se baseia nas interações hidrofóbicas que predominam entre a cadeia polimérica e a superfície das NPs (AIKEN III e FINKE, 1999; ROUCOUX *et al.*, 2002).

Além disso, as estabilizações eletrostática e estérea podem ser combinadas dando origem a uma estabilização do tipo eletroestérea. Esta estabilização pode ser obtida, por exemplo, utilizando surfactantes iônicos. A cabeça polar destes compostos pode gerar uma dupla camada elétrica, enquanto que a cadeia lipofílica pode gerar uma repulsão estérea (FRITZ *et al.*, 2002), como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Representação da estabilização eletroestérica de NPs metálicas.



Fonte: Adaptado de MITCHNICK, 2009.

1.5.1 Silsesquioxanos como estabilizante de NPs metálicas

Recentemente, alguns silsesquioxanos eletricamente carregados solúveis em água começaram a ser explorados como estabilizantes de NPs metálicas em meio aquoso.

Nunes e colaboradores (NUNES *et al.*, 2012) utilizaram o cloreto de 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano-silsesquioxano como agente estabilizante de AuNPs em meio aquoso. A dispersão obtida contendo AuNPs com tamanho inferior a 15 nm foi convertida em estado sólido pela evaporação do solvente. Este sólido foi então estocado por três meses. Após este período as AuNPs foram novamente dispersas em água, mostrando-se altamente estáveis. Além disso, elas apresentaram um excelente efeito catalítico para redução do *p*-NF.

De Menezes e colaboradores (DE MENEZES *et al.*, 2012) investigaram dois tipos de silsesquioxanos como estabilizantes de AuNPs: o cloreto de propil-piridínio-silsesquioxano (SiPy⁺Cl⁻) e o cloreto de 1-azonia-4-azabicyclo[2,2,2]octano-silsesquioxano (SiDb⁺Cl⁻). Uma quantidade adequada dos silsesquioxanos foi dissolvida em água, seguida da adição de HAuCl₄. Como agente redutor, eles utilizaram o NaBH₄. AuNPs com tamanho inferior a 10 nm foram obtidas. Após as sínteses, as AuNPs foram imobilizadas em sílica modificada com óxido de alumínio (Al/SiO₂) e dois diferentes compósitos foram obtidos: um com AuNPs estabilizadas em SiPy⁺Cl⁻ e outro com AuNPs estabilizadas em SiDb⁺Cl⁻. Os compósitos contendo Al/SiO₂ e AuNPs estabilizadas nos silsesquioxanos foram então

utilizados para modificar um CPE, o qual foi testado para a eletro-oxidação de nitrito empregando DPV. Os limites de detecção obtidos para o nitrito utilizando os CPEs modificados com os compósitos contendo Al/SiO₂ e AuNPs estabilizadas em SiPy⁺Cl⁻ e em SiDb⁺Cl⁻ foram 1,3 μmol L⁻¹ e 3,0 μmol L⁻¹, respectivamente.

Dos Santos e colaboradores (DOS SANTOS *et al.*, 2012) utilizaram o cloreto de 3-*n*-propil-piridínio-silsesquioxano para estabilizar NPs de platina (PtNPs). Para a síntese de PtNPs foi usada uma solução de silsesquioxano (2,0 g L⁻¹) misturada a soluções de ácido cloroplátínico (2,0 mmol L⁻¹) e ácido fórmico (0,5 mol L⁻¹) na razão 1:1:1 (v/v).

Através desta síntese foram obtidas PtNPs com tamanhos entre 3 a 40 nm. O cloreto de 3-*n*-propil-piridínio-silsesquioxano contendo PtNPs foi usado como polication, juntamente com o ácido polivinil sulfônico (poliânion) no crescimento de multicamadas sobre um substrato de FTO empregando a técnica LbL. O FTO modificado foi aplicado para determinação de dopamina na presença de ácido ascórbico. Os limites de detecção e quantificação obtidos para a dopamina utilizando técnica de DPV foram 2,6 μmol L⁻¹ e 8,6 μmol L⁻¹, respectivamente. A separação do pico de oxidação entre as duas espécies foi de 0,550 V.

1.6 Compostos fenólicos

Nas últimas décadas, houve um crescimento notável em relação à responsabilidade ambiental, principalmente devido às consequências negativas do grande crescimento industrial e populacional (RODRIGUES *et al.*, 2010). Muitos poluentes orgânicos que são despejados no meio ambiente como efluentes indústrias, oriundos de atividades de produções de plásticos, produtos farmacêuticos, corantes, tintas, antioxidantes, pesticidas, entre outros, possuem estrutura fenólica. O fenol e seus derivados representam uma preocupação constante do ponto de vista ambiental. Alguns destes compostos apresentam um alto grau de toxicidade e bioacumulação em diferentes cadeias alimentares. Mesmo em pequenas concentrações (< 1,0 ppm), os compostos fenólicos afetam o gosto e o odor de águas potáveis e peixes (ORTEGA *et al.*, 1994; RODRIGUES *et al.*, 2010).

Como consequência disso, atualmente existe um consenso universal sobre a necessidade do monitoramento contínuo de efluentes industriais lançados nos recursos hídricos. Entre vários contaminantes orgânicos, diferentes compostos fenólicos aparecem na lista de

poluentes prioritários de vários órgãos de proteção ambiental. A União Europeia, por exemplo, determinou como concentração total de compostos fenólicos permitida em meio aquoso, o valor de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$. Já para os fenóis individuais este valor é de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$. No Brasil, o Ministério do Meio Ambiente, representado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), é quem estabelece as diretrizes regulamentadoras de condições e padrões de lançamento de efluentes. Segundo este órgão, a tolerância em relação à concentração de fenóis totais varia de acordo com o tipo de água, como mostrado na Tabela 1. Em águas doces e salobras (classe 1), destinadas ao consumo humano após o tratamento adequado, a concentração máxima permitida de compostos fenólicos é $3,0 \mu\text{g L}^{-1}$.

No caso de águas que não são destinadas ao consumo humano e/ou sua utilização direta, o CONAMA estabelece um teor máximo que varia de $10,0 - 60,0 \mu\text{g L}^{-1}$. Já os efluentes de quaisquer fontes poluidoras só poderão ser despejados, direta ou indiretamente, em corpos de água se apresentarem concentração máxima de fenóis totais igual a $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (RODRIGUES *et al.*, 2010).

Tabela 1 - Teores máximos de fenóis permitido em água pelo CONAMA*.

Tipo de água	Descrição	Fenóis
Doce Classe 1	Abastecimento para o consumo humano, após tratamento simplificado; proteção de comunidades aquáticas; recreação de contato primário, tais como natação, esqui aquático e mergulho; irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película.	0,003 mg L ⁻¹
Doce Classe 3	Abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras; pesca amadora; recreação de contato secundário; dessedentação de animais.	0,01 mg L ⁻¹
Salina Classe 1	Recreação de contato primário; proteção de comunidades aquáticas; aquicultura e pesca.	0,06 mg L ⁻¹
Salobra Classe 1	Recreação de contato primário; proteção de comunidades aquáticas; aquicultura e pesca; abastecimento para o consumo humano, após tratamento convencional ou avançado; irrigação de hortaliças que são consumidas cruas e frutas que se desenvolvam rentes ao solo e que sejam ingeridas cruas sem remoção de película; irrigação de parques, jardins, campos de esporte e lazer, com os quais o público possa vir a ter contato direto.	0,003 mg L ⁻¹
Efluentes	Quaisquer fontes poluidoras que lançam resíduos em corpos de água.	0,5 mg L ⁻¹

* RODRIGUES *et al.*, 2010

Deste ponto de vista, o monitoramento de compostos fenólicos é de extrema importância. Diferentes procedimentos que visam este propósito podem ser encontrados na literatura. Entre as várias técnicas utilizadas estão: cromatografia gasosa, espectrometria de massas, fluorescência, espectroscopia, etc (RODRIGUES *et al.*, 2010; BULEANDRA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014). Além destas, o interesse na utilização de técnicas eletroquímicas para determinação de compostos fenólicos é cada vez maior. Um dos principais motivos é o desenvolvimento de sensores eletroquímicos cada vez mais sensíveis e

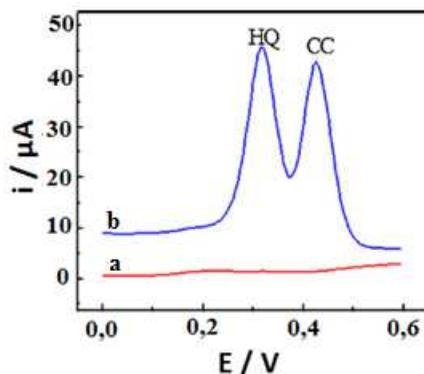
seletivos. A seletividade é um fator muito importante quando se trata da determinação destes compostos, já que muitos destes apresentam estruturas isoméricas, podendo frequentemente coexistir na mesma amostra e geralmente apresentam comportamento redox em potenciais muito próximos. Este fato acaba se tornando um grande obstáculo em determinações seletivas. Além disso, outro motivo importante é a portabilidade dos equipamentos que possibilita determinações *in loco* (WANG *et al.*, 2014).

Neste trabalho, dois tipos de compostos fenólicos foram detectados utilizando DPV. Os isômeros do dihidroxibenzeno (HQ e CC) e os isômeros do nitrofenol (*p*-NF e *o*-NF). A seguir serão apresentados alguns trabalhos mais recentes relatados na literatura sobre a determinação destes compostos utilizando CMEs.

1.6.1 Determinação eletroquímica dos isômeros do dihidroxibenzeno

Os trabalhos encontrados na literatura que utilizam técnicas eletroquímicas juntamente com CMEs para determinação de HQ e CC, aproveitam-se da reação reversível de oxidação destes isômeros em suas respectivas benzoquinonas. Quando a separação entre os potenciais de pico de oxidação dos dois compostos é grande o suficiente, eles podem ser determinados simultaneamente. A Figura 9 apresenta uma curva de DPV utilizando um GCE sem modificação e modificado com carbono grafítico mesoporoso (do inglês, *graphitic mesoporous carbon* - GMC), denominado GMC/GCE, na determinação simultânea de HQ e CC.

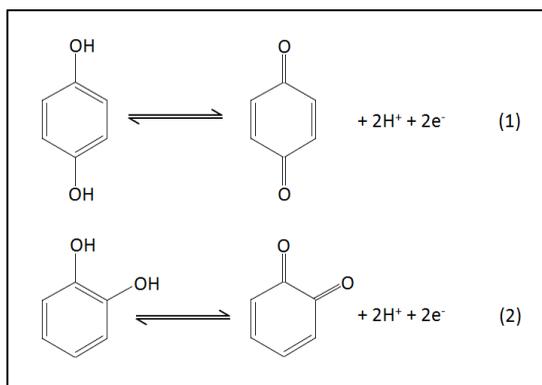
Figura 9 - Curvas de DPV obtidas na determinação simultânea de HQ e CC ambos $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre (a) GCE e (b) GMC/GCE. Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0.



Fonte: Adaptado de YUAN *et al.*, 2013.

Geralmente, neste processo estão envolvidos dois elétrons e dois prótons, como mostra o esquema 1 (AHAMMAD *et al.*, 2011; SUN *et al.*, 2011; YIN *et al.*, 2011). Alguns destes trabalhos estão resumidos a seguir.

Esquema 1 - Proposta do mecanismo da reação eletroquímica da HQ (1) e do CC (2).



Fonte: Adaptado de AHAMMAD *et al.*, 2011.

Zhou e col. (ZHOU, X. *et al.*, 2014) modificaram a superfície de um GCE com um nanocompósito à base de grafeno (GR) e óxido de grafeno (do inglês, *graphene oxide* - GO). Para isso, 6 μL de uma da

suspensão contendo GR (2,5 mg mL⁻¹) e GO (1,0 mg mL⁻¹) foram gotejados sobre o GCE. O dispositivo foi então aplicado na determinação simultânea de HQ e CC utilizando a técnica de DPV. A diferença entre os potenciais de pico de oxidação (E_{pa}) dos dois isômeros foi 0,102 V. Na presença de 50,0 µmol L⁻¹ de seu isômero, as correntes de pico de oxidação (i_{pa}) da HQ e do CC responderam linearmente com o aumento de suas concentrações na faixa de 0,5 – 300,0 µmol L⁻¹ e o LD obtido foi 0,16 µmol L⁻¹ e 0,20 µmol L⁻¹, respectivamente.

Zhao e col. (ZHAO *et al.*, 2014) prepararam um filme de tiadiazol sobre a superfície de um GCE através eletropolimerização do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMcT). Para eletropolimerização, o DMcT (10,0 µmol L⁻¹) foi dissolvido em NaOH 0,1 mol L⁻¹ e usado como precursor. O filme foi preparado utilizando CV em uma faixa de potencial de -0,4 a 1,0 V em uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹. Juntamente com a técnica de DPV, o eletrodo modificado foi empregado para determinação dos isômeros do dihidroxibenzeno. Uma relação linear entre i_{pa} e a concentração de HQ e CC foi obtida na faixa de 0,5 – 120,0 µmol L⁻¹ e 0,5 – 110,0 µmol L⁻¹, respectivamente. O LD para HQ foi 0,10 µmol L⁻¹ e 0,3 µmol L⁻¹ para o CC.

Zhu e col. (ZHU *et al.*, 2014) modificaram um GCE com um novo alótropo de carbono denominado de “*single-walled carbon nanohorns*” – SWCNHs, o qual faz parte da família de nanotubos de carbono alongados. Este tipo de alótropo é sintetizado por ablação a laser, ou seja, a remoção do material da superfície sólida através de irradiação com um feixe de laser. O eletrodo foi preparado gotejando 3 µL de SWCNHs (2,5 mg mL⁻¹) dispersos em dimetilformamida sobre a superfície do GCE. O eletrodo modificado foi então utilizado para determinação simultânea dos isômeros do dihidroxibenzeno utilizando voltametria de varredura linear (do inglês, *linear sweep voltammetry* – LSV). As i_{pa} da HQ e do CC responderam linearmente com o aumento de suas concentrações na faixa de 0,5 – 100,0 µmol L⁻¹ e os LD foram 0,10 µmol L⁻¹ e 0,20 µmol L⁻¹, respectivamente.

Zhang e col. (ZHANG *et al.*, 2014) desenvolveram um GCE modificado através da eletropolimerização do vermelho de alizarina S (1,2-dihidroxi-9,10-antracenediona -3-sulfonato) em meio a um tipo de líquido iônico denominado tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIMBF₄). O filme foi preparado utilizando a técnica de CV. Para isso, o GCE foi imerso no líquido iônico contendo vermelho de alizarina S 0,1 mmol L⁻¹, seguido de 30 ciclos sucessivos

em uma faixa de potencial de $-0,1$ a $1,8$ V em uma velocidade de varredura de 100 mV s⁻¹. O eletrodo modificado aplicado como sensor eletroquímico na determinação de CC usando a técnica de DPV em tampão fosfato $0,1$ mol L⁻¹ (pH 7,0). Uma relação linear entre i_{pa} e a concentração do CC foi obtida na faixa de $0,1 - 500,0$ μmol L⁻¹ e o LD foi $0,026$ μmol L⁻¹.

Gan e col. (GAN *et al.*, 2013) utilizaram GO e nanopartículas de MnO₂ mesoporosas para modificar um GCE. Neste procedimento, uma mistura de GO e MnO₂ na proporção 1,5:1,0 foi macerada manualmente por 2 h em um almofariz. Uma determinada quantidade do pó obtido ($2,0$ mg mL⁻¹) foi dispersa em água e então, 10 μL desta solução foram adicionados sobre a superfície do GCE. O dispositivo foi então empregado na determinação simultânea de HQ e CC utilizando DPV e tampão fosfato $0,1$ mol L⁻¹ (pH 7,0) como eletrólito suporte. A i_{pa} da HQ respondeu linearmente com aumento de sua concentração na faixa de $0,01-0,7$ μmol L⁻¹ na presença de $0,1$ μmol L⁻¹ de CC. Já no caso do CC, sua i_{pa} teve uma relação linear com o aumento de sua concentração na faixa de $0,03 - 0,1$ μmol L⁻¹ na presença de $0,13$ μmol L⁻¹ de HQ. Os LD alcançados utilizando este sensor foram extremamente baixos, sendo $0,7$ nmol L⁻¹ para a HQ e $10,0$ nmol L⁻¹ para o CC.

Wang e col. (WANG *et al.*, 2013) utilizaram um GCE como plataforma para desenvolver um CME à base de um compósito contendo GR decorado com NPs de carbono e um novo mediador redox derivado de ferroceno, denominado (4-ferroceniletino)fenilamina (FEPA). Para preparação do eletrodo modificado o GR ($1,0$ mg) foi adicionado em $1,0$ mL de uma solução contendo NPs de carbono. Em seguida, esta suspensão ($1,0$ mg mL⁻¹) foi misturada com FEPA ($2,0$ mmol L⁻¹ em etanol) em uma proporção 15:1 (v/v). Finalmente, 5 μL da solução resultante foram adicionados sobre a superfície do GCE e após a evaporação do solvente, 1 μL de nafion (0,1%) foram gotejados sobre o filme formado. O dispositivo desenvolvido foi empregado na determinação de isômeros do dihidroxibenzeno usando a técnica de DPV em tampão acetato $0,1$ mol L⁻¹ (pH 5,4). Sob as condições otimizadas, as i_{pa} da HQ e do CC responderam linearmente com aumento de suas concentrações na faixa de $0,3 - 90,0$ μmol L⁻¹ e $0,3-100,0$ μmol L⁻¹ respectivamente. O LD encontrado para HQ foi $0,1$ μmol L⁻¹, enquanto que para o CC foi $0,2$ μmol L⁻¹.

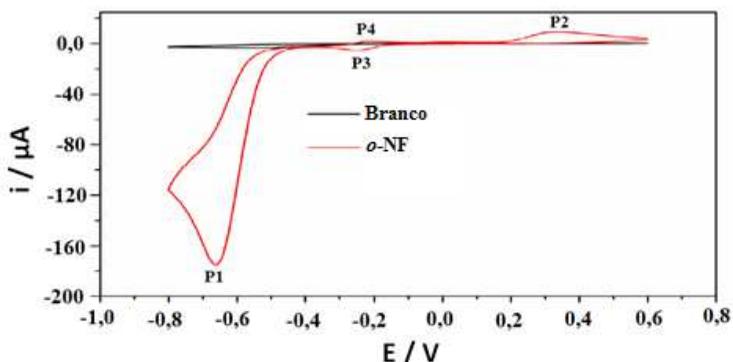
Anu Prathap e col. (ANU PRATHAP *et al.*, 2013) desenvolveram um CME à base de um compósito contendo MnO₂ e nanofibras de polianilina (PANI). Para a obtenção do compósito, $80,0$ mg de

nanofibras de PANI foram adicionadas em 40,0 mL de água destilada. Nesta solução foram adicionados mais 40 mL de solução aquosa de KMnO_4 , seguida de agitação por 30 min. Após ser filtrada e lavada em etanol a mistura foi seca por 8 h a aproximadamente 60 °C. 5,0 mg do composto resultante foi disperso em 1,0 mL de uma solução contendo água destilada e nafion. Então, 10 μL da dispersão final foram gotejados sobre a superfície de um GCE. O eletrodo modificado foi então aplicado na determinação de isômeros do dihidroxibenzeno. Para isso, a técnica de DPV foi utilizada, tendo como eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0). As i_{pa} da HQ e CC apresentaram um comportamento linear com o aumento de suas concentrações. Para a HQ, a faixa linear foi de 0,18 – 200,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e seu LD foi 0,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Para o CC a faixa linear foi de 0,15 – 400,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o LD de 0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

1.6.2 Determinação eletroquímica dos isômeros do nitrofenol

A determinação eletroquímica dos isômeros do nitrofenol geralmente é realizada explorando dois processos redox diferentes. A Figura 10 mostra um voltamograma cíclico obtido para o *o*-NF utilizando um GCE modificado com poli(propileno) imina (PPI) e AuNPs denominado GCE/PPI-AuNPs. Quatro picos podem ser claramente observados. O pico 1 (P1), em aproximadamente $-0,660\text{ V}$, é referente ao primeiro processo, onde uma reação eletroquímica irreversível de redução do *o*-NF formando 2-(hidroxiamino)fenol pode ser utilizada. Geralmente, esta reação envolve quatro elétrons e quatro prótons. O pico 2 (P2), em torno de $0,350\text{ V}$, se refere a uma reação irreversível de oxidação do grupo hidroxila (-OH). Esta reação não é comumente usada para determinação destes isômeros, devido à sobreposição de seus potenciais de pico. Já os picos 3 e 4 (P3 e P4), em aproximadamente $-0,200\text{ V}$, são referentes ao segundo processo, onde a reação reversível de oxidação do grupo hidroxialamina (-NHOH) para o grupo nitroso (-NO) também pode ser explorada. Nesta reação, geralmente estão envolvidos dois elétrons e dois prótons (LUO *et al.*, 2008; NDLOVU *et al.*, 2010; WEI *et al.*, 2011).

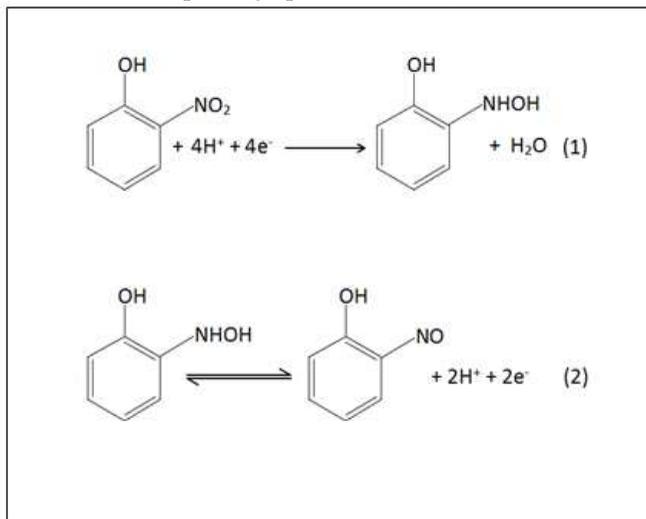
Figura 10 - Voltamograma cíclico obtido para o *o*-NF utilizando GCE/PPI-AuNPs.



Fonte: Adaptado de NDLOVU *et al.*, 2010.

O Esquema 2 ilustra os dois processos redox que são geralmente utilizados na determinação do *o*-NF. Este mesmo mecanismo pode ser considerado também na determinação do *p*-NF e *meta*-nitrofenol (*m*-NF), respeitando apenas a posição do grupo nitro ($-\text{NO}_2$) no anel benzênico. A posição dos potenciais de pico destes processos varia de acordo com o isômero, e é claro, com o eletrodo utilizado, além do meio o qual são analisados. A determinação simultânea dos isômeros do nitrofenol pode ser realizada caso não ocorra à sobreposição dos potenciais de pico citados anteriormente. A seguir, encontra-se um breve relato de alguns trabalhos realizados sobre a determinação eletroquímica destes nitrocompostos.

Esquema 2 - Processos eletroquímicos envolvidos da determinação do *o*-NF. (1) Reação eletroquímica irreversível de redução do *o*-NF formando 2-(hidroxiamino)fenol. (2) Reação reversível de oxidação do grupo hidroxialamina (-NHOH) para o grupo nitroso (-NO).



Fonte: Adaptado de NDLOVU *et al.*, 2010.

Singh e col. (SINGH *et al.*, 2014) preparam um CME revestindo um eletrodo de ouro com um compósito nanoestruturado de CeO₂-ZnO. Uma quantidade adequada do compósito foi misturada a uma solução de acetato de butil carbitol e esta suspensão foi adicionada sobre a superfície do eletrodo de ouro para sua modificação. O CME foi aplicado na determinação do *p*-NF utilizando a técnica de amperometria. Como eletrólito suporte foi utilizada uma solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). Neste estudo, a reação de redução do *p*-NF para 4-(hidroxiamino)fenol foi utilizada. A corrente de pico de redução (*i*_{pc}) do *p*-NF teve uma relação linear com a concentração na faixa de 0,1 – 1,0 μmol L⁻¹. O LD encontrado foi 100,0 nmol L⁻¹.

Zeng e col. (ZENG *et al.*, 2014) utilizaram um compósito à base de GO reduzido e um polímero molecularmente impresso (do inglês, *molecularly imprinted polymer* – MIP) no desenvolvimento de um sensor eletroquímico para o *p*-NF. Para isso, 5,0 mg do compósito foram adicionados em 1,0 mL de ácido acético 1,0 mol L⁻¹ contendo 0,5% de quitosana (v/v) e então, 5 μL da suspensão obtida foram gotejados sobre a superfície de um GCE. A determinação do *p*-NF foi investigada

usando a técnica de DPV. A reação irreversível de redução do *p*-NF foi explorada em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,5). A *i*_{pc} do *p*-NF respondeu linearmente com aumento da concentração na faixa de 0,01 – 100,0 μmol L⁻¹ e o LD foi 5,0 nmol L⁻¹.

De Lima e col. (DE LIMA *et al.*, 2014) desenvolveram um sensor eletroquímico para determinação de *p*-NF modificando a superfície de um GCE com NPs de prata (AgNPs) com tamanho médio de 3,5 nm estabilizadas em quitosana. As AgNPs foram preparadas através da redução de AgNO₃ utilizando NaBH₄. O GCE foi modificado adicionando 3 μL da solução coloidal das AgNPs sobre a sua superfície. A técnica de voltametria de onda quadrada (do inglês, *square wave voltammetry* – SWV) foi empregada para determinar o *p*-NF através de sua reação irreversível de redução em solução tampão Britton-Robinson (B-R) 0,1 mol L⁻¹ (pH 3,0). Uma relação linear entre *i*_{pc} do *p*-NF e sua concentração foi obtida em uma faixa de 0,07 – 2,0 μmol L⁻¹ e o LD foi 70,0 nmol L⁻¹.

Shi e col. (SHI *et al.*, 2013) utilizaram um GCE modificado com GR para investigar a reação de redução eletroquímica do *m*-NF para o 3-(hidroxiamino)fenol. O eletrodo modificado foi preparado simplesmente pela adição de 5 μL de uma suspensão aquosa contendo 5,0 mg mL⁻¹ de GR sobre a superfície do GCE. Para determinação deste nitrocomposto foi empregada a técnica de LSV e uma solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 5,5) foi usada como eletrólito suporte. Sob as condições otimizadas, a *i*_{pc} do *m*-NF respondeu linearmente com aumento de sua concentração na faixa de 1,0 – 2000,0 μmol L⁻¹.

Liu e col. (LIU *et al.*, 2012) desenvolveram um sensor eletroquímico modificando a superfície de um GCE com β-ciclodextrina e GO, o qual foi aplicado na determinação simultânea de *o*-NF, *m*-NF e *p*-NF. Nesta determinação, o processo redox referente à reação reversível de oxidação do grupo hidroxialamina para o grupo nitroso foi utilizada. Como técnica eletroquímica foi empregada a DPV, além de uma solução tampão acetato 0,2 mol L⁻¹ (pH 4,0) como eletrólito suporte. As *i*_{pa} do *p*-NF, *o*-NF e do *m*-NF responderam linearmente com aumento de suas concentrações na faixa aproximada de 7,2 – 72,0 μmol L⁻¹, 7,0 – 65,0 μmol L⁻¹ e 7,2 – 43,0 μmol L⁻¹, respectivamente. Os LD foram: 0,36 μmol L⁻¹ (*p*-NF), 0,14 μmol L⁻¹ (*o*-NF) e 0,72 μmol L⁻¹ (*m*-NF).

Chu e col. (CHU *et al.*, 2011) revestiram a superfície de um GCE com AuNPs por meio de eletrodeposição. Este procedimento foi realizado em uma célula eletroquímica contendo uma solução de KNO₃

0,1 mol L⁻¹ e H₂AuCl₄ (0,4 g L⁻¹). O GCE foi imerso na solução e um potencial de -0,2 V (vs. eletrodo de calomelano saturado) foi aplicado durante 60 s. O eletrodo modificado foi então aplicado na determinação dos isômeros do nitrofenol. A resposta eletroquímica foi obtida a partir do processo referente à reação reversível de oxidação do grupo hidroxilamina utilizando a técnica de DPV. Como eletrólito suporte foi utilizado uma solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,0). Uma relação linear entre as *i*_{pa} do *o*-NF, *m*-NF e do *p*-NF e o aumento de suas concentrações foi obtida nas faixas de 10,0 – 1000,0 μmol L⁻¹, 7,6 – 2000 μmol L⁻¹ e 10,0 – 1000,0 μmol L⁻¹, respectivamente. Já os LD obtidos foram 8,0 μmol L⁻¹ (*o*-NF), 5,0 μmol L⁻¹ (*m*-NF) e 8,0 μmol L⁻¹ (*p*-NF).

Li e col. (LI *et al.*, 2012) preparam um sensor eletroquímico para determinação do *p*-NF modificando um GCE com GO. A modificação foi realizada adicionando 5 μL de uma suspensão de GO (10,0 mg) em dimetilformamida (2,5 mL) sobre a superfície do GCE. A técnica de LSV foi empregada para avaliar a redução do *p*-NF em 4-(hidroxiamino)fenol. Uma solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 8,0) foi utilizada como eletrólito suporte. A *i*_{pc} do *p*-NF teve um comportamento linear com aumento de sua concentração na faixa de 0,1 – 120,0 μmol L⁻¹ e o LD alcançado foi 0,02 μmol L⁻¹.

CAPÍTULO 2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O principal objetivo deste trabalho foi utilizar o polímero $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ no desenvolvimento de CMEs visando sua aplicação na detecção seletiva de isômeros de compostos fenólicos.

2.2 Objetivos específicos – CPE/ $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$

- Utilizar a forma insolúvel do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ na modificação de um CPE;
- Investigar e otimizar a resposta eletroquímica da HQ e do CC sobre a superfície do CPE modificado;
- Verificar a seletividade do CPE modificado em uma solução contendo os dois isômeros do dihidroxibenzeno;
- Construir curvas de calibração de soluções contendo HQ e CC;
- Realizar estudos de repetibilidade e estabilidade do CPE modificado;

2.3 Objetivos específicos – GCE/ $\text{AuNPs-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$

- Utilizar a forma solúvel do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ como agente estabilizante de AuNPs;
- Caracterizar as AuNPs obtidas;
- Utilizar a solução coloidal das AuNPs estabilizadas no $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ para modificar a superfície de um GCE;
- Realizar a caracterização morfológica do GCE modificado;
- Investigar e otimizar a resposta eletroquímica de isômeros do nitrofenol sobre a superfície do GCE modificado;
- Verificar a seletividade do GCE modificado em uma solução contendo os isômeros do nitrofenol;
- Construir curvas de calibração para soluções contendo os isômeros do nitrofenol;
- Realizar estudos de repetibilidade e estabilidade do GCE modificado.

CAPÍTULO 3. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ISÔMEROS DO DIHIDROXIBENZENO SOBRE A SUPERFÍCIE DO CPE/Si4Pic⁺Cl⁻

Publicado em: *J. Braz. Chem. Soc.*, 24, 695-699, 2013.

3.1 Introdução

Os compostos fenólicos são muito abundantes na natureza e essenciais como matéria prima para indústria. Entre estes, estão os isômeros do dihidroxibenzeno como a HQ e o CC, que são utilizados na fabricação de diversos produtos como cosméticos, pesticidas, medicamentos, antioxidantes, aromatizantes, corantes, etc. (ZHAO *et al.*, 2009; ZHANG *et al.*, 2011). Devido à ampla utilização destes compostos, muitas vezes durante seu manuseio, eles acabam sendo lançados indevidamente para o meio ambiente, contaminando rios e lençóis freáticos (YIN *et al.*, 2011).

Por causa da baixa degradabilidade e alta toxicidade, a HQ e o CC são considerados poluentes ambientais pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos e pela União Européia (YIN *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2011). O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da resolução nº 430, de 13 de maio de 2011, estabelece 0,5 mg L⁻¹ como valor máximo permitido de compostos fenólicos totais em efluentes. Na China, a concentração limite do total de compostos fenólicos recomendado em efluentes também é 0,5 mg L⁻¹, sendo 4,5 µmol L⁻¹ de isômeros do dihidroxibenzeno (WANG *et al.*, 2014).

Mesmo em baixas concentrações estes compostos podem ser prejudiciais a animais e plantas principalmente em ambientes aquáticos. Em seres vivos, o CC afeta a imunidade da medula óssea tanto sozinho, quanto na presença da HQ (ANDERSEN, 1997). Nos seres humanos a alta concentração de HQ pode levar a fadiga, dor de cabeça e danos nos rins, além de poder provocar câncer como leucemia mielóide aguda (AHAMMAD *et al.*, 2011; YIN *et al.*, 2011).

Devido às suas características e estruturas químicas similares esses dois isômeros podem frequentemente coexistir na mesma amostra o que dificulta sua determinação (WANG *et al.*, 2014). Dessa forma, o desenvolvimento de métodos analíticos sensíveis e seletivos é fundamental para determinação destes compostos. Atualmente existem vários métodos estabelecidos para determinação dos isômeros do

dihidroxibenzeno como: separação, espectroscopia, fluorescência, quimioluminescência, eletroquímicos, etc (BULEANDRA *et al.*, 2014; WANG *et al.*, 2014). Entre estes, os métodos eletroquímicos têm atraído cada vez mais a atenção devido às vantagens como baixo custo, resposta rápida, além da portabilidade dos equipamentos que possibilita determinações *in loco*.

Entretanto, um dos grandes obstáculos para determinação de HQ e CC utilizando métodos eletroquímicos é que os picos voltamétricos correspondentes à oxidação ou redução destes compostos, em muitos casos, acabam se sobrepondo. Isto acontece principalmente quando eletrodos não modificados são utilizados. Além disso, a competição adsorviva dos isômeros na superfície do eletrodo, quando mais de um composto está presente em solução, torna a resposta voltamétrica não linear com o aumento de suas concentrações devido ao bloqueio dos sítios ativos (HONG *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014).

Desta forma, para superar estes problemas, vários materiais como nanotubos de carbono (WANG *et al.*, 2007), grafeno (YIN *et al.*, 2011), metais nobres (GHANEM, 2007; HUO *et al.*, 2011), entre outros, vem sendo investigados no desenvolvimento de CMEs com este objetivo (YUAN *et al.*, 2013; WANG *et al.*, 2014). Os CMEs associados aos métodos eletroanalíticos podem garantir ainda, além das vantagens já citadas, excelente seletividade e sensibilidade elevada (YIN *et al.*, 2011).

Apesar dos silsesquioxanos apresentarem propriedades atrativas para serem utilizados no desenvolvimento de CMEs, eles ainda foram pouco explorados nesta área. Nesta parte do trabalho, a forma insolúvel em água do polímero $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ foi utilizado na modificação de um CPE. O eletrodo desenvolvido, designado CPE/ $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, foi então empregado na detecção de HQ e CC utilizando DPV.

3.2 Procedimento experimental

3.2.1 Reagentes e soluções

A forma insolúvel em água do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ utilizado nesta parte do trabalho foi cedida pela Professora Hérica A. Magosso. A síntese foi realizada a partir do método sol-gel de acordo com o seguinte procedimento: a pré-hidrólise de 82 mL de TEOS (0,36 mol) foi feita em um balão de fundo redondo com três bocas contendo aproximadamente 150 mL de etanol e 32 mL de HCl 1,0 mol L⁻¹. Com o

auxílio de um agitador magnético, a solução foi agitada por 2,5 h à temperatura ambiente. Depois disso, à solução foram adicionados 112 g de cloropropiltrimetoxissilano (0,56 mol) e a mistura resultante foi agitada utilizando um agitador mecânico por mais 2 h.

Após esse período, a temperatura foi elevada para 55 °C por 60 horas, para ocorrer o processo de gelatinização. O conteúdo do balão foi então transferido para um béquer e a temperatura elevada a 110 °C para promover a evaporação da maior parte do solvente residual. O sólido obtido foi triturado e lavado com 300 mL de etanol e o solvente residual eliminado sob vácuo (133×10^{-3} Pa). Na sequência, foi feita a reação do xerogel com o grupo funcional 4-picolina. Para isso, 30 g do sólido foi imerso em uma solução preparada pela mistura de 50 mL de 4-picolina pura com 150 mL de tolueno. O conteúdo do balão foi deixado sob refluxo por aproximadamente 3 h. O sólido obtido após esta etapa foi separado por filtração, lavado com etanol e seco sob vácuo a uma temperatura de 70 °C durante 2 h.

A caracterização deste silsesquioxano está relatada na literatura (MAGOSSO *et al.*, 2006). A quantidade de grupos funcionais (4-picolina) foi estimada em 1,57 mmol por gramas de material analisado.

Os demais reagentes utilizados foram de grau analítico, os quais não tiveram nenhuma necessidade de purificação prévia. Para o preparo das soluções, utilizou-se água ultrapura obtida em um sistema Millipore (Bedford, MA, USA), com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$.

Soluções de CC e HQ, ambas $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$, foram preparadas em água antes de cada experimento. A Solução tampão fosfato ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foi preparada a partir de fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e fosfato de potássio dibásico anidro (K_2HPO_4). Os diferentes valores de pH das soluções tampão utilizadas foram ajustados com soluções de HCl ou NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.2 Instrumentação

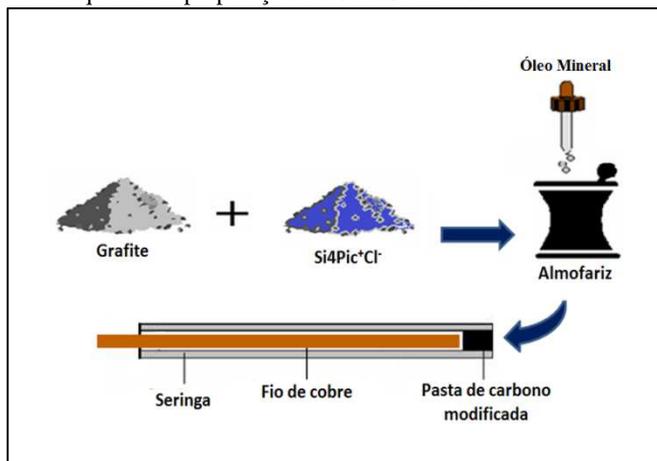
As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT101 (Metrohm Autolab, Holanda) acoplado a um microcomputador com um *software* específico para aquisição e processamento de dados (NOVA 1.7). Utilizou-se uma célula eletroquímica de três eletrodos, contendo o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ como eletrodo de trabalho (área geométrica, $0,31 \text{ mm}^2$), um eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) como referência e uma placa de Pt como eletrodo auxiliar.

As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro da marca *HANNA* modelo HI 2221 (*HANNA Instruments Inc.*, Woonsocket, USA). Para auxiliar no preparo de algumas soluções foi usado um ultrassom *UNIQUE* (*UNIQUE*, São Paulo, Brasil) modelo *UltraCleaner 800*. Além de um agitador magnético *IKA* modelo *IKA lab disc* (*IKA-Werke GmbH & Co.KG*, Staufen, Alemanha) para agitar a solução na célula eletroquímica.

3.2.3 Preparação do CPE modificado

O CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ foi preparado utilizando a forma insolúvel do Si4Pic⁺Cl⁻. Para isso, 60 mg (40% m/m) de Si4Pic⁺Cl⁻ foram macerados durante 10 min e misturados com 90 mg (60% m/m) de grafite em pó. À mistura foram adicionadas aproximadamente 4 gotas de óleo mineral seguida de maceração por mais 10 min, a fim de se obter uma mistura uniforme. A pasta de carbono modificada foi transferida para uma seringa plástica (volume de 1,0 mL) onde um fio de cobre foi inserido para obtenção de contato elétrico. Para fins de comparação, outras proporções foram testadas: grafite/Si4Pic⁺Cl⁻ (30:70), grafite/Si4Pic⁺Cl⁻ (50:50) grafite/Si4Pic⁺Cl⁻ (40:60), além de um CPE sem modificação. A Figura 11 mostra um esquema da preparação do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻.

Figura 11 - Esquema da preparação do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻.



3.2.4 Medidas eletroquímicas

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) em uma célula contendo 10,0 mL de eletrólito suporte (tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$). As medidas de CV foram registradas entre uma faixa de potencial de $-0,2$ a $0,7$ V. As medidas de DPV foram realizadas em uma faixa de potencial de $-0,2$ a $0,4$ V. Os parâmetros otimizados foram: velocidade de 30 mV s^{-1} , amplitude de pulso de 100 mV e incremento de 5 mV .

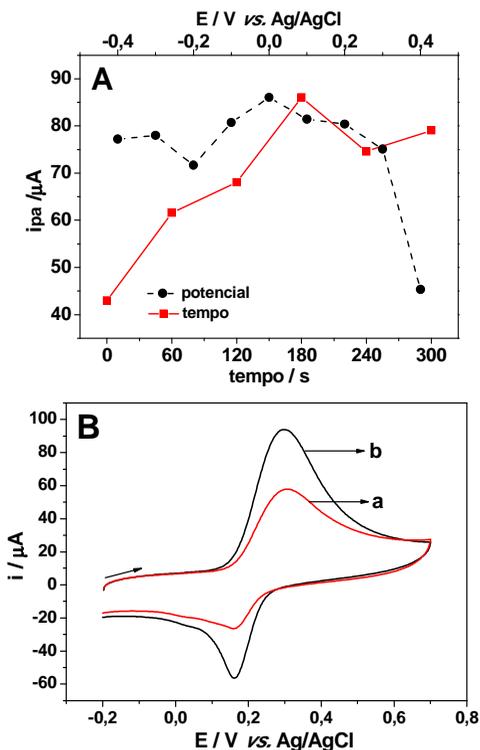
3.3 Resultados e discussão

3.3.1 Etapa de condicionamento

Após alguns testes iniciais utilizando CV, pode-se constatar que o CC se adsorvia sobre a superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. Dessa forma, o eletrodo foi submetido a uma etapa de condicionamento onde diferentes potenciais foram aplicados por um determinado tempo. Para otimização desta etapa foi utilizada a técnica de cronoamperometria seguida de uma leitura de CV.

A Figura 12A mostra o efeito da etapa de condicionamento sobre a corrente de pico de oxidação (i_{pa}) do CC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato (pH 7,0) utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. Primeiramente, o tempo foi variado de 0 a 300 s, enquanto que o potencial foi mantido constante em $0,0$ V. Com a maior corrente de pico obtida em 180 s, este tempo foi mantido constante e o potencial foi variado de $-0,4$ a $+0,4$ V. O maior valor de i_{pa} alcançado foi em $0,0$ V. A Figura 12B mostra os voltamogramas cíclicos obtidos sem (curva a) e com a etapa de condicionamento (curva b) com suas condições otimizadas.

Figura 12 - (A) Efeito do tempo (0 s; 60 s; 120 s; 180 s; 240 s e 300 s) com potencial mantido constante em 0,0 V e efeito do potencial de condicionamento (-0,4 V; -0,3 V; -0,2 V; -0,1 V; 0,0 V; +0,1 V; +0,2 V; +0,3 V e +0,4 V) com tempo mantido constante em 180 s sobre a i_{pa} do CC utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. (B) Voltamogramas cíclicos obtidos sem (curva a) e após a etapa de condicionamento (curva b). Solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) contendo do CC 0,5 mmol L⁻¹.

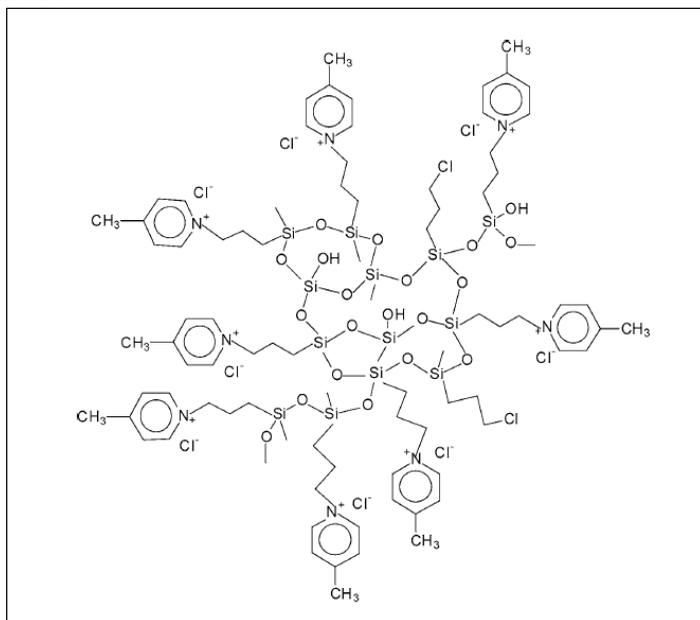


Magosso e colaboradores (MAGOSSO *et al.*, 2006) caracterizaram o polímero Si4Pic⁺Cl⁻ utilizando análise de ressonância magnética nuclear de ¹³C e de espectroscopia de infravermelho. Eles concluíram que este silsesquioxano apresenta uma grande rede polimérica com estrutura do tipo aleatória, como mostrado na Figura 13.

Desta forma, o aumento no valor de i_{pa} pode ser atribuído a fortes interações que a rede polimérica exerce sobre os isômeros do

dihidroxibenzeno (FUJIWARA *et al.*, 2003; LUCHO *et al.*, 2004; FUJIWARA *et al.*, 2005).

Figura 13 - Representação da estrutura química do tipo aleatória do polímero Si4Pic⁺Cl⁻.

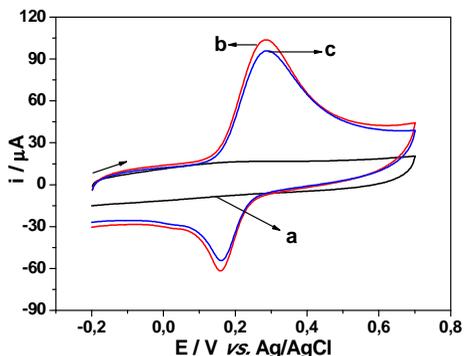


Fonte: Extraído de MAGOSSO *et al.*, 2006.

3.3.2 Regeneração das condições iniciais da superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻

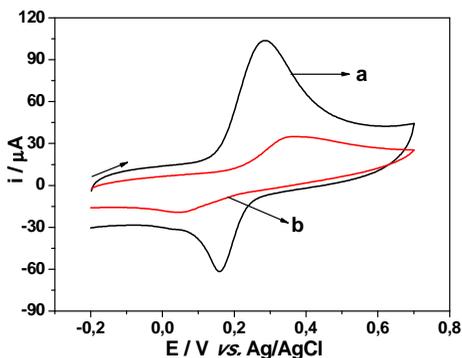
Se por um lado a etapa de condicionamento foi favorável melhorando a resposta do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻, por outro, dificultou restabelecer as condições iniciais da superfície do mesmo, conforme ilustrado na Figura 14. A “curva a” mostra o voltamograma cíclico obtido apenas em eletrólito suporte (branco) utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. A “curva b” apresenta a leitura voltamétrica após a adição de CC 0,5 mmol L⁻¹. A “curva c” apresenta novamente a leitura do branco, porém com a presença do sinal do processo redox do CC devido sua forte adsorção sobre a superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻.

Figura 14 - Voltamogramas cíclicos obtidos em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. Curva a: branco; curva b: adição de CC 0,5 mmol L⁻¹ e curva c: branco após a adsorção do CC sobre a superfície do eletrodo.



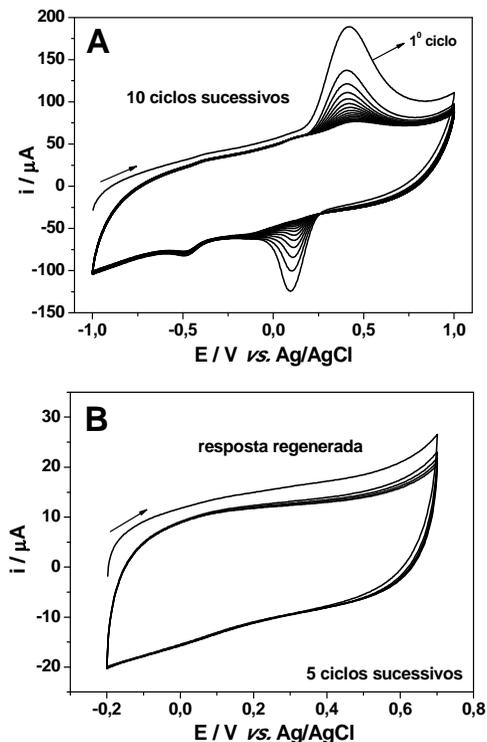
A maioria dos CPEs, modificados ou não, podem ter sua superfície renovada pela remoção de sua camada externa. Assim, esta foi a primeira estratégia adotada para tentar reestabelecer as condições iniciais da superfície do eletrodo. Porém, este procedimento não foi satisfatório com o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. Quando sua superfície foi renovada, o eletrodo apresentou um significativo decréscimo na resposta eletroquímica do CC. A Figura 15 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos para o CC 0,5 mmol L⁻¹ antes (curva a) e após (curva b) a remoção da camada externa do eletrodo modificado.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o CC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ antes (curva a) e após (curva b) a remoção de sua camada externa.



Uma solução encontrada para este problema foi a realização de uma limpeza eletroquímica, como demonstrado na Figura 16. Quando o eletrodo foi submetido a vários ciclos sucessivos de CV em eletrólito suporte, o CC que estava adsorvido em sua superfície foi removido lentamente. A Figura 16A apresenta este procedimento realizado em uma faixa de potencial de $-1,0$ a $+1,0 \text{ V}$ com uma velocidade de varredura de 200 mV s^{-1} . Após a realização de 10 ciclos sucessivos nestas condições, ainda assim, um sinal pequeno referente ao processo redox do CC permaneceu evidente no voltamograma cíclico. Com isso, a faixa de potencial foi ampliada de $-2,0$ a $+2,0 \text{ V}$ aplicando uma velocidade de varredura de 300 mV s^{-1} . Nestas condições, após o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ ser submetido a 10 ciclos sucessivos em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) sua resposta foi regenerada, conforme ilustrado na Figura 16B.

Figura 16 - (A) Realização de 10 ciclos voltamétricos sucessivos em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ para remoção do CC adsorvido sobre o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. (B) Resposta do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ regenerada após a limpeza eletroquímica.

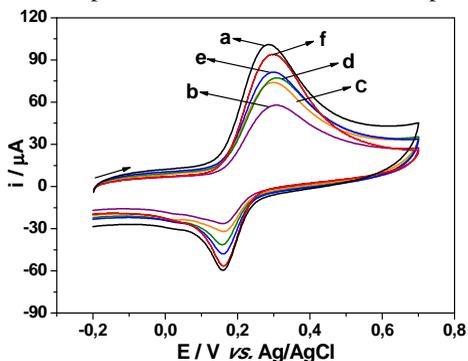


Outra característica bem peculiar do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ foi percebida durante os experimentos. Sua resposta frente ao processo redox dos isômeros do dihidroxibenzeno era diretamente influenciada pelo tempo de exposição no eletrólito suporte. Após a realização das primeiras medidas eletroquímicas utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻, este foi mantido a seco num recipiente comum em temperatura ambiente quando não estava em uso. Aproximadamente dois dias depois de estocado, o eletrodo foi novamente utilizado e sua resposta para o processo redox do CC, sob as mesmas condições anteriores, foi muito menor. Com a passar do tempo, enquanto estava na célula eletroquímica sua resposta foi aumentando lentamente. A Figura 17 mostra as diferentes respostas do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ obtidas na oxidação do CC 0,5 mmol L⁻¹ para enfatizar

melhor esta situação. A “curva a” apresenta o perfil voltamétrico do eletrodo modificado durante suas primeiras medidas. Esta foi tomada como padrão para avaliar as demais respostas. Os valores de i_{pa} e i_{pc} foram cerca de 80,0 e 50,0 μA , respectivamente. A “curva b” mostra o voltamograma obtido sob as mesmas condições, porém após o eletrodo ter sido estocado durante uma semana (mantido fora do eletrólito suporte). É notável a diminuição dos valores das correntes de pico referente ao processo redox do CC, em torno de 40,0 μA para i_{pa} e 20,0 μA para i_{pc} . As curvas “c”, “d” e “e” mostram a resposta do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ após algum tempo de permanência na célula eletroquímica, 10, 30 e 60 min, respectivamente. Já a “curva f” mostra o voltamograma cíclico obtido sob as mesmas condições anteriores, no entanto, após o eletrodo modificado permanecer por aproximadamente 24 h em eletrólito suporte. Como pode ser visto, o perfil voltamétrico (curva f) obtido ficou bem próximo ao do voltamograma tido como padrão (curva a).

Uma possível explicação para este comportamento é que o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ funcione de maneira análoga a uma membrana de vidro empregada em eletrodos de pH. Este tipo de membrana, constituída por silicato, deve permanecer hidratada para garantir a mobilidade dos íons responsáveis pela condução elétrica (SKOOG, *et al.* 2006). Da mesma forma, o silsesquioxano é um tipo de silicato, onde possivelmente a mobilidade dos contra íons Cl⁻ garantem a sua condutividade elétrica.

Figura 17 - Perfis voltamétricos do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ obtidos para o processo redox do CC 0,5 mmol L⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ sob diferentes condições: curva a: padrão; curva b: após ser estocado a seco por uma semana; curvas c-e: 10, 20 e 30 min exposto ao eletrólito suporte, respectivamente e curva f: após permanecer por cerca de 24 h em eletrólito suporte.



Diante de tudo que foi exposto, após cada medida eletroquímica, o eletrodo foi submetido a 10 ciclos voltamétricos sucessivos com velocidade de varredura de 300 mV s⁻¹ utilizando eletrólito suporte. Tanto a etapa de condicionamento quanto a limpeza eletroquímica foram aplicadas em todos os experimentos seguintes. Quando não estava em uso, o eletrodo foi mantido no eletrólito suporte (tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0) à temperatura ambiente.

3.3.3 Comparação entre diferentes porcentagens de Si4Pic⁺Cl⁻ no CPE

O efeito da porcentagem de Si4Pic⁺Cl⁻ na pasta de carbono foi investigado a fim de se obter a melhor proporção entre grafite/Si4Pic⁺Cl⁻. A Figura 18 mostra os voltamogramas obtidos para o CC 0,5 mmol L⁻¹ sobre a superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ preparado com diferentes porcentagens de Si4Pic⁺Cl⁻. Pode-se perceber que a melhor resposta, tanto em termos de corrente, quanto de perfil voltamétrico, foi obtida utilizando 40% de Si4Pic⁺Cl⁻ e 60% de grafite (curva “b”). Um valor inferior a 40% de Si4Pic⁺Cl⁻ diminuiu a resposta do eletrodo (curva “a”), enquanto que valores acima de 40% (curvas “c” e “d”) dificultaram o processo redox do CC, tornando a reação mais irreversível, ou seja, aumentando a separação entre os potenciais de pico e aumentando a corrente capacitiva, evidenciado pelo alargamento do

perfil voltamétrico. Dessa forma, o eletrodo contendo 40% Si4Pic+Cl⁻ foi utilizado nas demais análises. A Figura 19 apresenta uma proposta da reação de oxidação do CC sobre a superfície do CPE modificado. O CC em sua forma reduzida em contato com a superfície do eletrodo sofre oxidação, formando a *para*-quinona com a transferência de dois mols de elétrons.

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos para o CC 0,5 mmol L⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) sobre o CPE/Si4Pic+Cl⁻ com diferentes porcentagens de Si4Pic+Cl⁻; (a-d) = 30, 40, 50 e 60%, $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

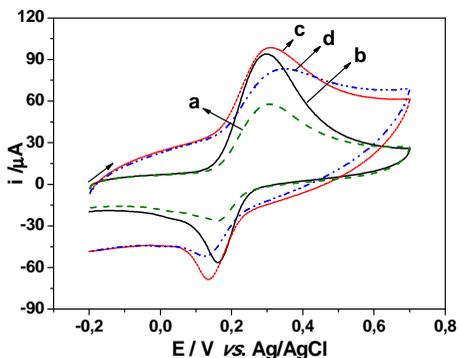
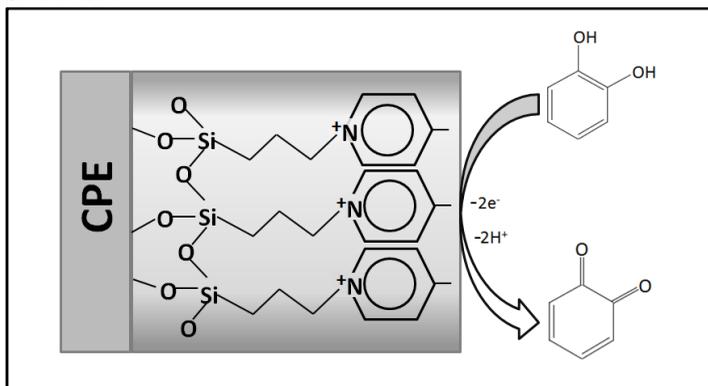


Figura 19 - Proposta da reação de oxidação do CC sobre a superfície do CPE/Si4Pic+Cl⁻.

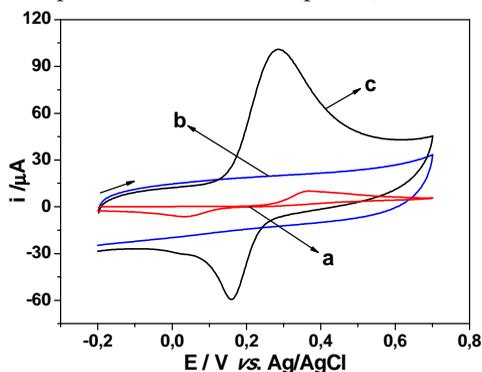


O CPE/Si4Pic+Cl⁻ foi então comparado ao CPE sem modificação, como ilustrado na Figura 20. A curva “a” mostra o processo redox do

CC ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) sobre a superfície do CPE. Dois picos podem ser observados no voltamograma cíclico, um referente à reação de oxidação ($0,367 \text{ V}$) e outro referente à reação de redução ($0,034 \text{ V}$). O valor de i_{pa} obtido foi $7,86 \text{ } \mu\text{A}$ e o valor da i_{pc} foi $-7,41 \text{ } \mu\text{A}$. A curva “b” mostra o voltamograma obtido para CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ utilizando apenas eletrólito suporte. Como pode ser visto, nenhum processo redox é observado, ocorre apenas um aumento da corrente capacitiva devido à presença do silsesquioxano. Quando o CC ($0,5 \text{ mmol L}^{-1}$) foi adicionado, curva “c”, novamente dois picos foram observados. O primeiro em $0,285 \text{ V}$, referente à reação de oxidação, e o segundo em $0,159 \text{ V}$, referente à reação de redução. Os valores de i_{pa} e i_{pc} obtidos foram $75,8 \text{ } \mu\text{A}$ e $-71,0 \text{ } \mu\text{A}$, respectivamente, os quais são aproximadamente dez vezes maiores que os valores obtidos usando o eletrodo sem modificação.

Estes resultados mostram que a presença do Si4Pic⁺Cl⁻, além de tornar o processo redox do CC mais reversível, indicado pela menor separação entre os potenciais de pico ($0,333 \text{ V}$ para o CPE e $0,126 \text{ V}$ para o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻), melhora ainda o desempenho do eletrodo em relação ao aumento de corrente. Este comportamento pode ser atribuído ao aumento da atividade catalítica promovida pela presença do Si4Pic⁺Cl⁻ na pasta de carbono, o qual melhora a cinética dos processos eletroquímicos do CC sobre a superfície do eletrodo.

Figura 20 - Voltamogramas cíclicos obtidos para (a) CC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ sobre CPE, (b) sem adição e (c) com adição de CC $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ sobre CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

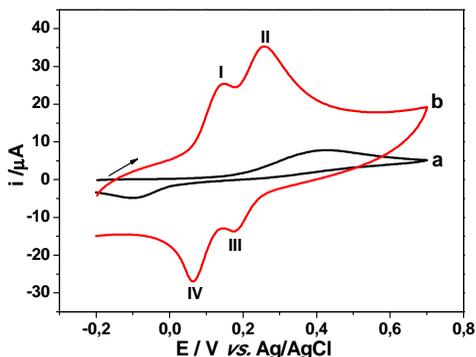


3.3.4 Avaliação da seletividade do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻

Para avaliar a seletividade do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ em relação ao CPE, voltamogramas cíclicos foram obtidos a partir de uma solução contendo HQ e CC, ambos com concentração de 0,5 mmol L⁻¹, em tampão fosfato (pH 7,0). Para diminuir o efeito da corrente capacitiva, tais voltamogramas foram obtidos aplicando uma velocidade de varredura relativamente baixa (25 mVs⁻¹).

Como mostrado na Figura 21 (curva a), o CPE apresentou um pico alargado em +0,420 V referente às reações de oxidação e um pico um pouco mais estreito em -0,100 V referente às reações de redução. Este comportamento aponta a sobreposição dos picos de oxidação e redução dos dois isômeros. Além disso, a separação dos potenciais de pico (ΔE_p) foi de 0,520 V indicando a irreversibilidade das reações. Por outro lado, o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ (Fig. 21, curva b) apresentou dois pares de picos redox bem definidos. O pico “I” (+0,145 V) e o pico “II” (+0,259 V) correspondem às reações de oxidação da HQ e do CC, respectivamente. Enquanto que o pico “III” (+0,172 V) corresponde à redução do CC e o pico “IV” (+0,062 V) corresponde à redução da HQ. Os valores de ΔE_p obtidos foram de 0,083 V para a HQ e 0,087 V para o CC. Porém, o resultado mais relevante é que a separação entre os potenciais de pico para as reações de oxidação ou redução das duas espécies foi de aproximadamente 0,115 V. Esta separação entre os potenciais de pico é suficiente para que a detecção simultânea dos dois isômeros seja realizada utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻.

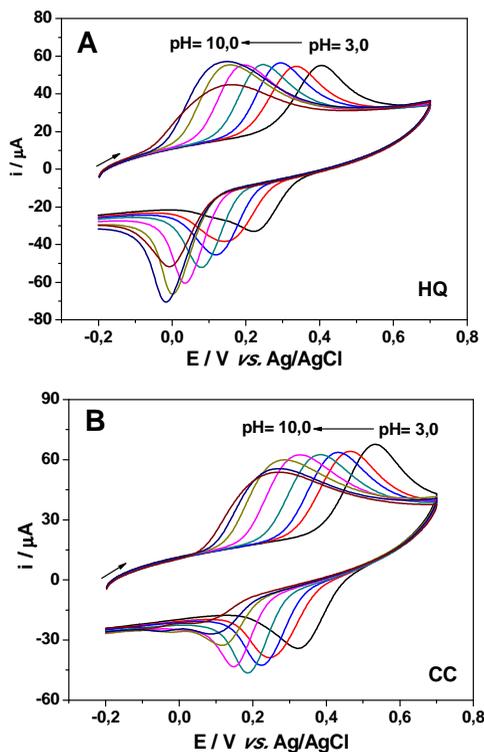
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos para HQ e CC ambos com concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre (a) CPE e (b) CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$.



3.3.5 Influência do pH do eletrólito suporte

O efeito do pH do eletrólito suporte (tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) na resposta eletroquímica da HQ e do CC sobre a superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ foi investigado em uma faixa de 3,0 a 10,0, conforme mostrado na Figura 22. Nos voltamogramas cíclicos obtidos (Fig. 22A e 22B), pode-se observar que os potenciais de pico se deslocam para valores menos positivos à medida que o pH da solução aumenta. Este comportamento indica que prótons estão participando do processo redox (LIU, *et al.*, 2011).

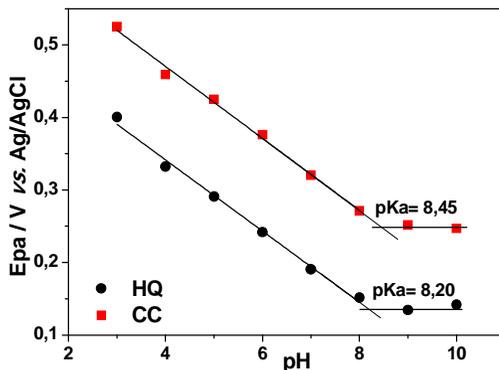
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) HQ 0,5 mmol L⁻¹ e (B) CC 0,5 mmol L⁻¹ sobre o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em uma faixa de pH de 3,0-10,0; $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Tomando como base o potencial de pico de oxidação (E_{pa}), entre a faixa de pH de 3,0 a 8,0, uma relação linear entre E_{pa} e pH foi obtida para os dois isômeros. Para valores de pH acima de 8,0, não houve mudança nos valores de E_{pa} , como demonstrado na Figura 23. As equações obtidas a partir da regressão linear foram: $E_{pa} = 0,538 - 0,049\text{pH}$ (V, $R = 0,9964$) para a HQ e $E_{pa} = 0,669 - 0,050\text{pH}$ (V, $R = 0,9971$) para o CC. De acordo com a equação $dE_p/d\text{pH} = 2,303mRT/nF$ (onde: R é a constante universal dos gases, T é a temperatura em escala absoluta, F é a constante de Faraday, m é o número de mols de prótons e n é número de mols de elétrons) a razão m/n foi calculada como sendo próxima de 1 (0,83 e 0,84 para a HQ e o CC, respectivamente). Estes resultados sugerem que o mesmo número de prótons e elétrons estão

envolvidos nos processos redox dos dois compostos (BARD e FAULKNER, 2001). Conforme a literatura, dois elétrons estão envolvidos no processo de oxidação tanto da HQ quanto do CC (QI e ZHANG, 2005; AHAMMAD *et al.*, 2011).

Figura 23 - Efeito do pH da solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ sobre o E_{pa} para a HQ e CC ambos com concentração 0,5 mmol L⁻¹ utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

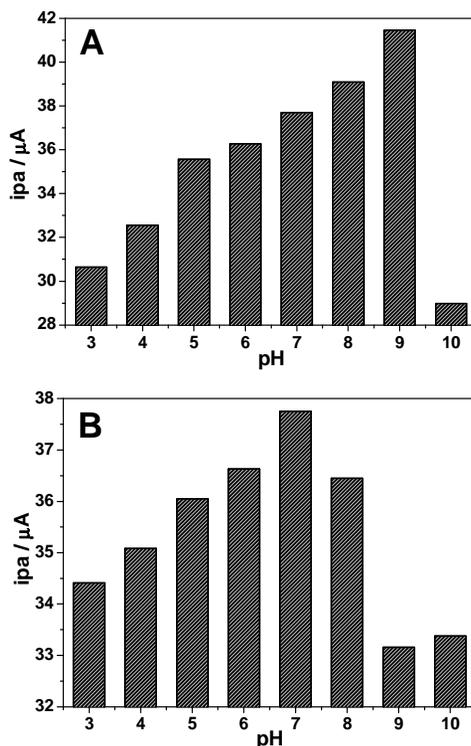


A intersecção entre as linhas observadas na Figura 23 é consistente com os valores de pKa dos compostos. Os valores encontrados neste trabalho, 8,20 para a HQ e 8,45 para o CC, são inferiores aos relatados na literatura, 9,8 (HQ) e 9,4 (CC) (YIN *et al.*, 2011). Esta diferença pode ser atribuída a uma reação com transferência de elétrons lenta que ocorre na superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻, apesar do eletrodo modificado apresentar um efeito catalítico muito maior do que o eletrodo de pasta de carbono. Como citado anteriormente, os valores de ΔE_p obtidos utilizando o eletrodo modificado foram de 0,083 V (HQ) e 0,087 V (CC), os quais diferem de 0,059 V (por mol de elétrons) que é o valor esperado para uma reação de transferência de elétrons rápida, ou seja, reações eletroquimicamente reversíveis (BARD e FAULKNER, 2001).

Por fim, o maior valor de corrente alcançado foi usado como critério para escolha do pH. Conforme mostrado na Figura 24, os valores de i_{pa} para HQ (Fig. 24A) aumentam à medida que a solução se torna mais alcalina, até atingir um valor máximo em pH 9,0. Após este pH, o valor da corrente de pico da oxidação da HQ decai rapidamente. Um comportamento similar foi observado com os valores de i_{pa} para o CC (Fig. 24B), porém o valor máximo alcançado foi em pH 7,0. Baseado nestes resultados, o pH 7,0 foi escolhido para a detecção da HQ

e o CC onde os dois isômeros estão em sua forma protonada (AHAMMAD *et al.*, 2011).

Figura 24 - Efeito do pH da solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ sobre a i_{pa} : (A) HQ 0,5 mmol L⁻¹ e (B) CC 0,5 mmol L⁻¹ utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻, $v = 100$ mV s⁻¹.

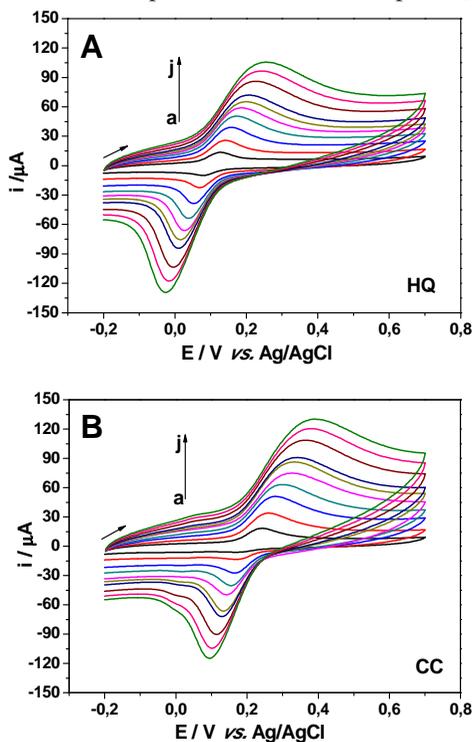


3.3.6 Caracterização eletroquímica da HQ e do CC sobre o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻

Para obter algumas informações a respeito do processo redox da HQ e do CC sobre a superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ como, por exemplo, grau de reversibilidade e mecanismo da reação, um estudo da influência da velocidade de varredura (v) foi realizado em uma faixa entre 10 – 300 mV s⁻¹. Como pode ser visto na Figura 25, tanto para a HQ (Fig.

25A) quanto para o CC (Fig. 25B), um par de picos redox foi obtido. À medida que ν foi aumentando, E_{pa} e E_{pc} foram deslocados, o primeiro para valores mais positivos e o segundo para valores mais negativos. Este comportamento é um indicativo característico de reações quase-reversíveis (BARD e FAULKNER, 2001).

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura (a-j: 10 – 300 mV s^{-1}) utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻: (A) HQ 0,5 mmol L^{-1} e (B) CC 0,5 mmol L^{-1} , tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0).



Além disso, as correntes de pico (i_p) para ambos os compostos aumentaram com o aumento de ν . Através da equação de Randles-Sevcik (Equação 1) podemos fazer uma relação entre i_p e ν .

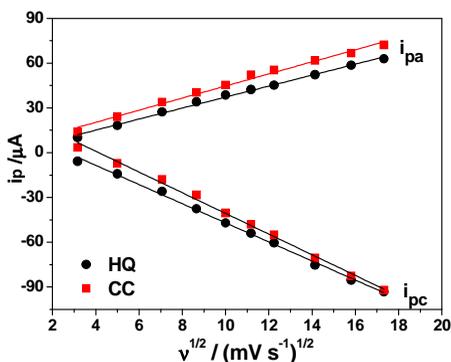
$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (\text{Eq. 1})$$

Onde n é o número de mols de elétrons envolvidos na reação, A é a área do eletrodo (cm^2), C é a concentração (mol cm^{-3}), D é o coeficiente de difusão ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$), e v é a velocidade de varredura (V s^{-1}). Conforme mostra a equação, a i_p é diretamente proporcional à C e aumenta com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).

Dessa forma, o mecanismo da reação eletroquímica pode ser compreendido através de uma aproximação simplificada, onde a linearidade apresentada pelo gráfico de i_p vs. v , corresponde a uma reação na qual a etapa determinante da velocidade é controlada por adsorção e, de um gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$, que corresponde a uma reação na qual etapa determinante da velocidade é controlada por difusão (SCHOLZ, 2002; SHIH *et al.*, 2004).

Como mostrado na Figura 26, i_{pa} e i_{pc} dos dois isômeros foram linearmente proporcionais à $v^{1/2}$ na faixa de 10 – 300 mVs^{-1} . As equações da regressão linear correspondentes foram: $i_{pa} = 0,421 + 3,683v^{1/2}$ (μA , mVs^{-1} , $R = 0,9974$) e $i_{pc} = -17,084 - 6,404v^{1/2}$ (μA , mVs^{-1} , $R = 0,9986$) para a HQ e $i_{pa} = 4,204 + 4,048v^{1/2}$ ($R = 0,9950$) e $i_{pc} = -28,643 - 6,932v^{1/2}$ (μA , mVs^{-1} , $R = 0,9979$) para o CC. Estes resultados sugerem que a etapa determinante das reações eletroquímicas da HQ e do CC sobre a superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ é controlada por difusão. Entretanto, esta interpretação pode ser imprecisa caso o sistema seja controlado por uma mistura de processo difusional e adsortivo (SHIH *et al.*, 2004).

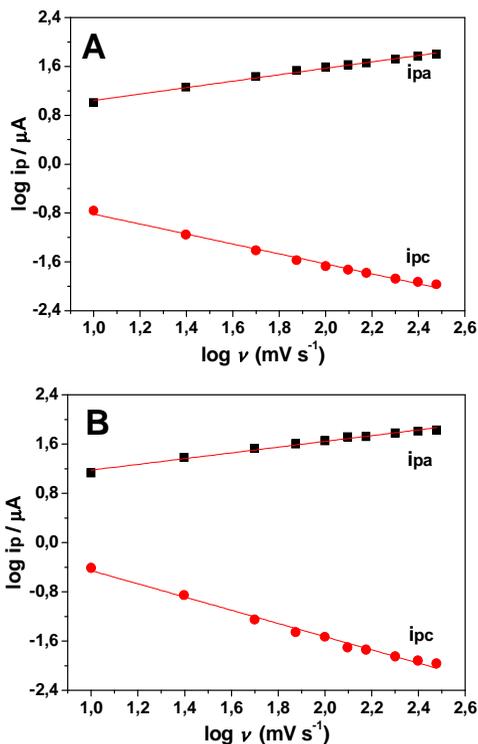
Figura 26 - Gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$ obtidos para a HQ e o CC a partir da variação da velocidade de varredura.



Por outro lado, um gráfico de $\log i_p$ vs. $\log v$ pode fornecer uma informação exata a respeito da natureza do sistema, onde o coeficiente angular igual a 1,0 corresponde a um processo adsorptivo e 0,5 corresponde a um processo difusional. Para casos onde o mecanismo da reação é controlado tanto por adsorção quanto por difusão, o valor do coeficiente angular pode variar entre 0,5 e 1,0 (BARD e FAULKNER, 2001; SCHOLZ, 2002; SHIH *et al.*, 2004).

A Figura 27 mostra os gráficos de $\log i_p$ vs. $\log v$ obtidos para os dois isômeros. Para os processos de oxidação, as inclinações foram 0,53 (HQ) e 0,47 (CC). Isto indica que a etapa determinante da velocidade da reação é controlada por difusão, corroborando com o resultado obtido a partir do gráfico i_p vs. $v^{1/2}$ (Fig. 26). Porém, os processos de redução tiveram uma inclinação de 0,82 (HQ) e 1,1 (CC). Isto indica que a redução eletroquímica da HQ é controlada tanto por difusão quanto por adsorção. Já para a redução do CC o mecanismo é controlado por adsorção. Estes resultados diferem dos obtidos a partir do gráfico i_p vs. $v^{1/2}$ (Fig. 26), os quais indicaram que as reações são controladas por difusão. Esta discrepância pode ter ocorrido, possivelmente devido à forte adsorção das espécies oxidadas (*p*-Benzoquinona e *o*-Benzoquinona) sobre a superfície do eletrodo alterando o mecanismo da reação eletroquímica.

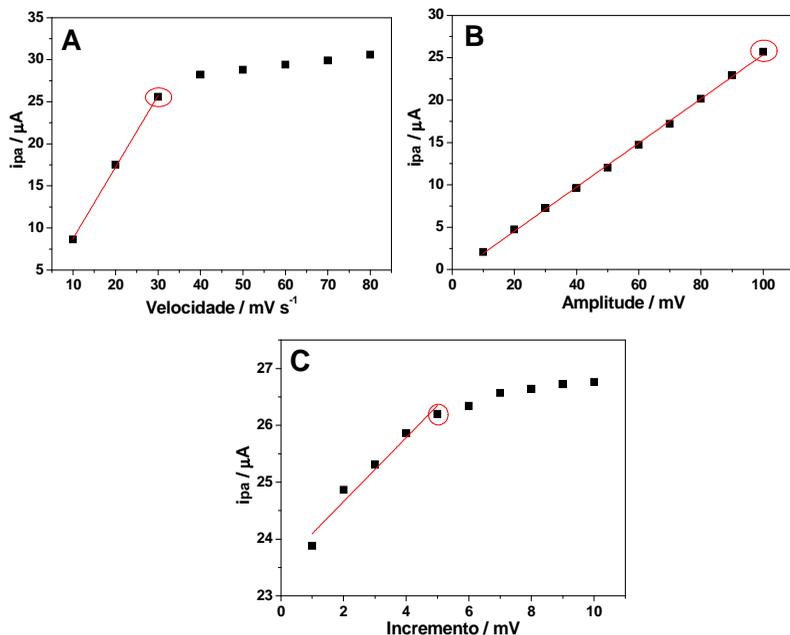
Figura 27 - Gráfico de $\log i_p$ vs. $\log \nu$ obtidos a partir da variação da velocidade de varredura. (A) HQ e (B) CC.



3.3.7 Detecção sequencial de HQ e CC

Antes da detecção dos isômeros do dihidroxibenzeno, os parâmetros da técnica de DPV foram otimizados com propósito de obter a melhor resposta analítica, ou seja, a relação entre o melhor perfil voltamétrico e a corrente de pico. Esta otimização foi realizada em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 contendo CC $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os parâmetros investigados foram: velocidade de varredura ($10 - 80 \text{ mV s}^{-1}$), amplitude de pulso ($10 - 100 \text{ mV}$) e incremento ($1 - 10 \text{ mV}$) em uma faixa de potencial de $-0,2$ a $+0,4 \text{ V}$. Como mostra a Figura 28, as melhores condições encontradas foram: velocidade de 30 mV s^{-1} , amplitude de 100 mV e incremento de 5 mV . Dessa forma, estes parâmetros foram escolhidos para detecção destes compostos fenólicos.

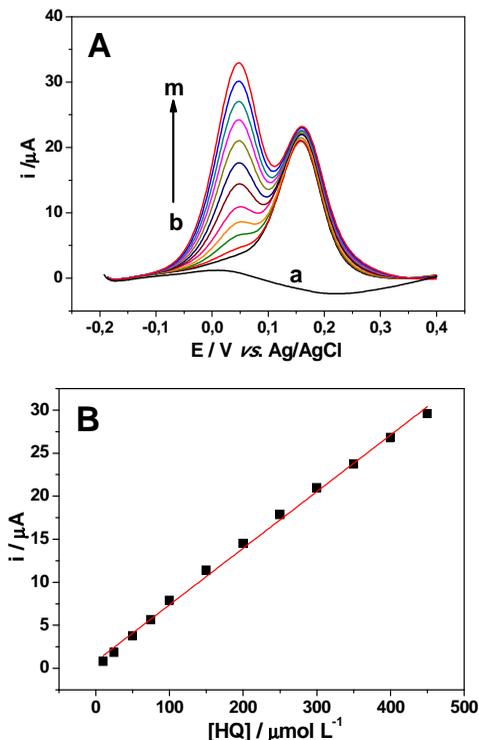
Figura 28 - Otimização dos parâmetros de DPV sobre a resposta analítica do CC $200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ sobre a superfície do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻. Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). (A) Investigação da velocidade (B) amplitude de pulso e (C) incremento de potencial.



Para detecção dos isômeros do dihidroxibenzeno duas curvas de calibração foram obtidas. Na primeira, o CC foi mantido em uma concentração constante ($200,0 \mu\text{mol L}^{-1}$) e a concentração de HQ foi variada em uma faixa de $10,0 - 450,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. Os resultados obtidos estão mostrados na Figura 29.

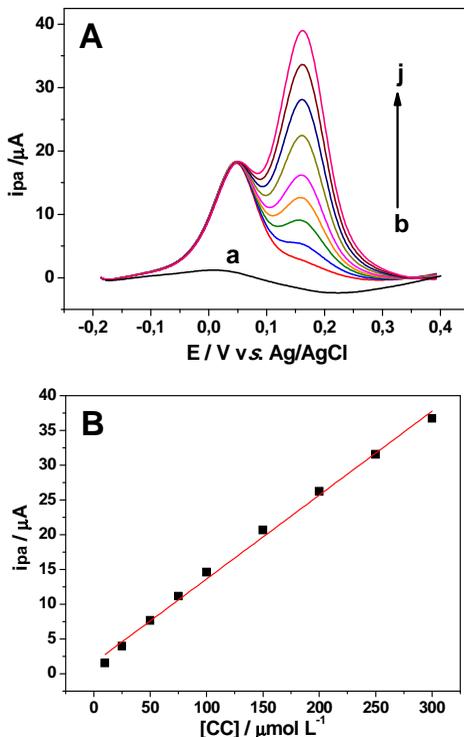
Pode-se verificar observando as curvas de DPV, a presença de dois picos bem definidos, um em $+0,046 \text{ V}$ referente à oxidação da HQ e outro em $+0,120 \text{ V}$ referente à oxidação do CC (Fig. 29A). Quando a concentração do CC foi mantida constante o i_{pa} da HQ aumentou linearmente com o aumento de sua concentração. A curva de calibração obtida (Fig. 29B) apresentou a seguinte equação linear: $i_{pa} = 0,791 + 0,066 [\text{HQ}]/\text{mol L}^{-1} (\mu\text{A}, R = 0,9983)$. Pode-se perceber durante esta análise que o sinal do CC se manteve praticamente inalterado indicando que a presença do mesmo não interferiu na detecção da HQ.

Figura 29 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) sem nenhuma adição (a), com adição de CC 200,0 μmol L⁻¹ e HQ (b-m: 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0; 200,0; 250,0; 300,0; 350,0; 400,0 e 450,0 μmol L⁻¹); (B) Curva de calibração para HQ.



Na segunda curva de calibração, a HQ foi mantida em uma concentração constante (200,0 μmol L⁻¹) e a concentração de CC foi variada em uma faixa de 10,0 – 300,0 μmol L⁻¹, conforme ilustrado na Figura 30. Similarmente a análise anterior, quando a concentração de HQ foi mantida constante, a i_{pa} do CC aumentou linearmente com o aumento de sua concentração e o sinal da HQ se manteve praticamente inalterada (Fig. 30A). Dessa forma, também podemos concluir que a presença da HQ não interferiu na detecção do CC. A curva de calibração obtida (Fig. 30B) apresentou a seguinte equação linear foi: $i_{\text{pa}} = 1,548 + 0,121 [\text{CC}]/\text{mol L}^{-1}$ (μA, R = 0,9974).

Figura 30 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos utilizando o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) sem nenhuma adição (a), com adição de HQ 200,0 μmol L⁻¹ e CC (b-j: 10,0; 25,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0; 200,0; 250,0 e 300,0 μmol L⁻¹); (B) Curva de calibração para o CC.



A partir das duas análises realizadas, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estimados. O LD pode ser definido como a menor concentração do analito que pode ser detectada. Uma das diferentes formas de encontrá-lo é através do método visual na qual o analito é adicionado em concentrações cada vez menores até que seu sinal não seja mais distinguido do ruído (RIBANI *et al.*, 2004). Também podem ser usados para este propósito os parâmetros da curva de calibração, mostrado na Equação 2:

$$LD = 3 \left(\frac{\sigma}{s} \right) \quad \text{Eq. (2)}$$

onde “ σ ” representa o valor do desvio padrão relativo do coeficiente linear e “s” representa o valor do coeficiente angular da curva de calibração.

Os valores obtidos para o LD da HQ e do CC utilizando os parâmetros da curva de calibração foram $12,8 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $12,3 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Tais valores não condizem com as concentrações usadas, pois são maiores do que a primeira adição realizada ($10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$). O LD obtido a partir parâmetros da curva de calibração é um valor estatístico teórico. Neste caso, uma forma de adequá-lo às curvas obtidas, seria diminuir a faixa de concentração usada, conseqüentemente, isso aumentaria a inclinação da reta e diminuiria o valor de LD.

No entanto, preferiu-se manter a faixa de concentração usada e adotar o método visual, onde o LD visual obtido foi de $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ para ambos os isômeros.

Já o LQ é definido como a menor concentração de um analito que pode ser quantificada em um procedimento experimental. Os valores para LQ foram calculados usando a Equação 3 (o significado de “ σ ” e “s” são os mesmos citados anteriormente).

$$LQ = 10 \left(\frac{\sigma}{s} \right) \quad \text{Eq. (3)}$$

Os valores de LQ encontrados foram de $42,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ para a HQ e $41,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ para o CC. Os dados obtidos para as duas curvas de calibração estão resumidos na Tabela 2.

A Tabela 3 mostra uma comparação do desempenho do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ em relação a diferentes eletrodos modificados empregados na detecção de HQ e CC que podem ser encontrados na literatura. Apesar do eletrodo proposto apresentar um LD superior aos dos demais eletrodos, sua faixa linear de trabalho foi muito próxima ou até superior ao de alguns deles. Porém, como foi citado anteriormente, o LD se refere apenas a um valor estatístico teórico, que pode ser melhorado diminuindo a faixa de trabalho, o que conseqüentemente altera a inclinação da curva de calibração e, assim, possivelmente aumenta sua sensibilidade.

Tabela 2 - Dados obtidos a partir das curvas de calibração da HQ e do CC.

Parâmetros	HQ	CC
	Valor	
Potencial de Pico (V)	0,047	0,161
Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	10,0 – 450,0	10,0 – 300,0
Coefficiente linear (μA)	0,791	1,548
Desvio do coeficiente linear (μA)	0,281	0,497
Coefficiente de correlação (R)	0,9983	0,9974
Coefficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{mol L}^{-1}$)	0,066	0,121
Desvio do coeficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{mol L}^{-1}$)	0,11	0,38
LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	10,0	10,0
LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	42,6	41,1

Tabela 3 - Comparação do desempenho do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ com outros eletrodos modificados empregados na detecção de HQ e CC.

Eletrodo modificado	Isômero	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
GCE/SWNTs	HQ	0,4 – 10,0	0,12	(WANG <i>et al.</i> , 2007)
	CC	0,4 – 10,0	0,30	
CPE/SBA-15	HQ	0,8 – 160,0	0,30	(ZHANG <i>et al.</i> , 2011)
	CC	1,0 – 140,0	0,50	
CPE/ECF	HQ	1,0 – 200,0	0,40	(GUO <i>et al.</i> , 2012)
	CC	1,0 – 200,0	0,20	
GCE/RGO-MWNTs	HQ	8,0 – 391,0	2,60	(HU <i>et al.</i> , 2012)
	CC	5,5 – 540,0	1,80	
GCE/Au-G	HQ	1,0 – 100,0	0,20	(MA <i>et al.</i> , 2013)
	CC	1,0 – 100,0	0,15	
GCE/(Fe ^{III} Cu ^{II})/ImS3-4/Pd	HQ	1,0 – 9,1	0,22	(ZAPP <i>et al.</i> , 2013)
	CC	1,0 – 9,1	0,21	
GCE/p-DMcT	HQ	0,50 – 120,0	0,10	(ZHAO <i>et al.</i> , 2014)
	CC	0,50 – 110,0	0,10	
CPE/PBL-II	HQ	3,6 – 1028,0	1,00	(ZHOU, Y. <i>et al.</i> , 2014)
	CC	1,7 – 516,0	0,80	
CPE/Si4Pic ⁺ Cl ⁻	HQ	10,0 – 450,0	10,00	Este trabalho
	CC	10,0 – 300,0	10,00	

Significado das abreviações: CPE, eletrodo de pasta de carbono; GCE, eletrodo de carbono vítreo; SWNTs, nanotubos de carbono de parede simples; SBA-15, Sílica mesoporosa; RGO-MWNTs, nanotubos de carbono de parede múltiplas e óxido de grafeno reduzido; Au-G, nanocompósito de ouro e grafeno, (Fe^{III}Cu^{II})/ImS3-4/Pd, complexo de Fe^{III} e Cu^{II} e nanopartículas de Pd imobilizadas em surfactante; CF, nanofibra de carbono; p-DMcT, poli(2,5-dimercapto- 1,3,4-tiadiazol); PBL-II, poli-berilon II

3.3.8 Repetibilidade e estabilidade do CPE/Si4Pic⁺Cl⁻

Para avaliar a repetibilidade, três medidas sucessivas utilizando o mesmo eletrodo em tampão fosfato (pH 7,0) foram realizadas em três diferentes concentrações de HQ e CC, Tabela 4. O desvio padrão relativo (do inglês, *relative standard deviation* – RSD), das medidas variou entre na faixa entre 1,24 a 2,74% para a HQ e 0,33 a 4,56% para o CC. Adicionalmente, também foi avaliado o RSD de três diferentes eletrodos preparados independentemente usando o mesmo procedimento descrito anteriormente. Como mostrado na Tabela 5, o RSD variou entre 1,11 a 6,20% (HQ) e 0,64 a 5,15% (CC). Estes resultados indicam uma boa repetibilidade das medidas obtidas tanto com o mesmo eletrodo quanto, com eletrodos diferentes.

Tabela 4 - Valores de RSD calculados realizando medidas diferentes com mesmo eletrodo.

[] / $\mu\text{mol L}^{-1}$	HQ		CC	
	0,5	250,0	0,5	250,0
$i_{pa} / \mu\text{A}$	$4,85 \pm 0,06$	$18,20 \pm 0,50$	$6,12 \pm 0,28$	$29,67 \pm 0,19$
RSD	1,24%	2,74%	4,56%	0,64%

n=3

Tabela 5 - Valores de RSD calculados utilizando três eletrodos diferentes.

[] / $\mu\text{mol L}^{-1}$	HQ		CC	
	0,5	250,0	0,5	250,0
$i_{pa} / \mu\text{A}$	$4,03 \pm 0,25$	$17,97 \pm 0,20$	$5,83 \pm 0,31$	$29,87 \pm 0,19$
RSD	6,20%	1,11%	5,15%	0,64%

n=3

Além disso, um dos eletrodos foi mantido no eletrólito suporte (tampão fosfato pH 7,0) durante 30 dias. Depois desse período, efetuaram-se três medidas utilizando CC 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$. O valor de i_{pa} diminuiu cerca de 6,0% comparado ao valor de corrente obtida pelo eletrodo preparado recentemente. Dessa forma, podemos concluir que o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ apresentou uma boa estabilidade. Assim, estes resultados apontam que o eletrodo proposto pode ser um sensor promissor para aplicação em análises quantitativas de misturas de HQ e CC.

3.4 Consideração finais

Como discutido neste capítulo, um CPE foi modificado com a forma insolúvel em água polímero $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. O dispositivo desenvolvido denominado, $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, foi investigado na detecção seletiva de isômeros do dihidroxibenzeno. A aplicação de uma etapa de condicionamento, antes de cada medida eletroquímica, melhorou significativamente o desempenho do eletrodo modificado, porém, os analitos se adsorveram fortemente sobre a superfície do mesmo. A primeira alternativa para reestabelecer as condições iniciais da superfície do $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ foi a remoção de sua camada externa. Entretanto, a resposta eletroquímica do CC diminuiu drasticamente. A solução encontrada para este problema foi a realização de uma limpeza eletroquímica.

O tempo de exposição do $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ no eletrólito suporte também influenciou sua resposta frente aos processos redox dos isômeros do dihidroxibenzeno. Dessa forma, quando não estava em uso, o eletrodo foi mantido no eletrólito suporte à temperatura ambiente.

Comparado com o CPE sem modificação, uma melhora na reversibilidade e um aumento nas correntes do processo redox envolvendo a HQ e o CC foram evidenciados. Este fato pode ser atribuído ao desempenho do silsesquioxano presente na pasta de carbono. Os resultados de DPV mostraram dois pares de picos redox bem definidos para a HQ e para CC e a separação dos potenciais de pico permitiu a detecção sequencial destes isômeros. As curvas de calibração obtidas foram lineares na faixa de concentração de 10,0 a 450,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para a HQ e de 10,0 a 300,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o CC. Um LD de 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ foi obtido para os dois isômeros.

Apesar da adsorção da HQ e o do CC dificultar um pouco as medidas eletroquímicas, este dispositivo apresentou uma boa repetibilidade e estabilidade, mostrando-se promissor para determinação simultânea dos isômeros do dihidroxibenzeno.

CAPÍTULO 4. COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DOS ISÔMEROS DO NITROFENOL SOBRE A SUPERFÍCIE DO GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻

Publicado em: *J. Hazard. Mater.*, 273, 70-77, 2014.

4.1 Introdução

Alguns nitrocompostos aromáticos como o *p*-NF e o *o*-NF são amplamente utilizados na indústria para a produção de pesticidas, fungicidas, explosivos, corantes, etc (EL MHAMMEDI *et al.*, 2009; CHU *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2011). No entanto, os isômeros de nitrofenol são altamente tóxicos e, mesmo em baixas concentrações, podem causar sérios danos à saúde e ao meio ambiente. Nos seres humanos e outros animais, a ingestão de nitrofenóis pode prejudicar o fígado, o rim, além de levar à metemoglobinemia, uma síndrome causada pelo aumento da metemoglobina (forma oxidada da hemoglobina). Dependendo do nível de exposição, esta doença pode provocar distúrbios neurológicos e cardiovasculares (tontura, cefaleia, ansiedade, dispneia, sintomas de baixo débito cardíaco, sonolência e crise convulsiva) ou até óbito. No caso das plantas, culturas irrigadas com água contaminada com nitrofenóis em concentração acima de 0,7 mmol L⁻¹ podem ter sua produção reduzida (ZHANG *et al.*, 2013).

O *p*-NF, em particular, está envolvido na maioria das vias de degradação de pesticidas organofosforados como fenitrothion e o metilparation. Estes organofosforados são decompostos pela luz ou micro-organismos presentes no meio ambiente gerando o *p*-NF, como intermediário ou produto final da reação (PATNAIK e KHOURY, 2004).

A toxicidade dos nitrofenóis é causada principalmente pela presença dos grupos nitro que são facilmente reduzidos por enzimas formando o grupo nitroso, ânion nitro radical e as hidroxilaminas. Por esta razão, estes compostos são classificados como resíduos perigosos pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (WEI *et al.*, 2011; ZHANG *et al.*, 2013). A purificação de efluentes contaminados por nitrofenóis é uma tarefa muito difícil devido à alta estabilidade química e biológica dessas moléculas em termos de degradação (ZHANG *et al.*, 2013). Assim, o monitoramento dos nitrofenóis são de grande importância principalmente em análises ambientais.

Vários trabalhos na literatura relatam que nanopartículas de ouro (AuNPs) são muito eficientes para reduzir nitrocompostos aromáticos em aminas aromáticas correspondentes (CHU *et al.*, 2011; LU *et al.*, 2011; DHAR e PATIL, 2012). Dessa forma, o emprego de AuNPs na modificação de eletrodos pode ser muito útil na determinação eletroquímica de nitrocompostos aromáticos.

Recentemente, alguns autores mostraram que polímeros de silsesquioxanos eletricamente carregados solúveis em água, podem ser uma excelente alternativa como agente estabilizante de NPs metálicas em meio aquoso (FATTORI *et al.*; DE MENEZES *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2012). Este comportamento é atribuído à capacidade deste tipo de material em adsorver complexos metálicos, resultando na síntese de NPs “pequenas” e bem dispersas (DE MENEZES *et al.*, 2012). Além do mais, os polímeros de silsesquioxanos podem formar filmes estáveis sobre diferentes superfícies. A presença dos grupos eletricamente carregados e dos contra íons em sua estrutura química fornece boa condutividade elétrica e alta estabilidade para o filme formado (FATTORI *et al.*).

Com base no que foi descrito, o propósito deste trabalho foi desenvolver um sensor eletroquímico baseado em AuNPs estabilizadas com o polímero $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$. Uma dispersão de AuNPs- $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ foi obtida e aplicada na formação de um filme sobre a superfície de um GCE. O sensor proposto denominado como GCE/AuNPs- $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ foi utilizado na detecção dos isômeros *p*-NF e *o*-NF.

4.2 Procedimento Experimental

4.2.1 Reagentes e soluções

A forma solúvel em água do polímero $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ utilizado nesta parte do trabalho foi fornecida pela Professora Hérica A. Magosso. A síntese foi similar à descrita na seção 3.2, com exceção do tempo de refluxo que foi de 8 h. Isto permitiu a imobilização de uma quantidade maior do grupo 4-picolina no material. Esta diferença é o que torna o polímero solúvel em água, pois aumenta o número de grupos eletricamente carregados.

A caracterização deste polímero está relatada na literatura (SILVA *et al.*, 2014). A quantidade de grupos 4-picolina foi estimada em 1,9 mmol por gramas de material analisado.

Os outros reagentes de grau analítico foram obtidos comercialmente e não houve necessidade de nenhum tipo de tratamento. As soluções foram preparadas usando água Milli-Q, obtida em um sistema Millipore (Bedford, MA, USA), com resistividade de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Para o preparo das soluções tampão (fosfato e Britton-Robinson, ambos $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) foram utilizados os seguintes reagentes: fosfato de potássio monobásico (KH_2PO_4) e fosfato de potássio dibásico anidro (K_2HPO_4), ácido acético (CH_3COOH), ácido bórico (H_3BO_3) e ácido fosfórico (H_3PO_4). Soluções de HCl ou NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foram utilizadas para ajustar o pH das soluções tampão quando necessário. Soluções estoque de *p*-NF e *o*-NF 20 mmol L^{-1} foram preparadas em etanol e mantidas sob refrigeração em aproximadamente $5 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.2 Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato *PalmSens* (Palm Instruments BV, Holanda) acoplado a um microcomputador com o *software PStace* (versão 2.5.2) para aquisição e processamento de dados. Para a realização das análises foi utilizada uma célula eletroquímica contendo três eletrodos: GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ como eletrodo de trabalho (área geométrica, $0,031 \text{ cm}^2$), um eletrodo de referência de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e uma placa de Pt como eletrodo auxiliar.

Um ultrassom UNIQUE (UNIQUE, São Paulo, Brasil) modelo *UltraCleaner 800* foi usado para auxiliar no preparo de algumas soluções e na limpeza do GCE. As medidas de pH foram realizadas utilizando um pHmetro da marca HANNA modelo HI 2221 (HANNA Instruments Inc., Woonsocket, USA). Além de um agitador magnético IKA modelo *IKA lab disc* (IKA-Werke GmbH & Co.KG, Staufen, Alemanha) para agitar a solução na célula eletroquímica.

Para caracterização da dispersão de AuNP-Si4Pic⁺Cl⁻, a banda plasmônica foi registrada em uma faixa de 300 a 800 nm utilizando um espectrofotômetro ultravioleta-visível (UV-vis) Shimadzu UV 1601PC. Tais medidas foram realizadas no LaBios-UFSC.

Medidas de potencial zeta das AuNPs foram realizadas no LaCBio-UFSC usando um equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK).

Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy* - TEM) foram obtidas em um microscópio JEOL JEM-2100 operando em 100 kV. Para preparação

das amostras, a dispersão de AuNP-Si4Pic⁺Cl⁻ foi gotejada sobre uma grade de cobre revestido com carbono (300 mesh) e mantido sob vácuo por 24 h. A distribuição e tamanho das NPs foi estimado usando o *software* ImageJ. A morfologia da superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ foi analisada através de imagens de microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *scanning electron microscopy* - SEM) obtidas usando um microscópio JEOL JSM-6701F *field emission gun* (FEG). As análises de TEM e SEM foram realizadas no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC).

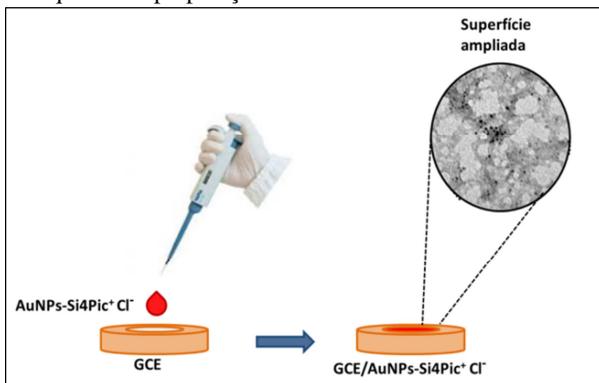
4.2.3 Síntese das NPs

As AuNPs estabilizadas no polímero Si4Pic⁺Cl⁻ foram preparadas da seguinte forma: 5 µL de ácido tetraclore áurico (HAuCl₄.4H₂O) 0,1 mol L⁻¹ foram adicionados em 2,5 mL de uma solução aquosa de Si4Pic⁺Cl⁻ (2,0 g L⁻¹). A mistura foi agitada por 5 min em temperatura ambiente (± 25 °C) e em seguida foram adicionados à solução, 200 µL de uma solução de borohidreto de sódio (NaBH₄) 20 mmol L⁻¹ recentemente preparada sob agitação constante. Após 60 s, a mistura passou de incolor para vermelha indicando a formação de AuNPs. A dispersão obtida foi mantida em 4 °C. O mesmo procedimento foi utilizado para sintetizar nanopartículas de prata (AgNPs) usando nitrato de prata (AgNO₃). Porém, como será discutido mais adiante, apenas as AuNPs foram aplicadas na modificação do GCE para redução eletroquímica dos nitrofenóis, pois a dispersão de AgNPs em Si4Pic⁺Cl⁻ se mostrou instável.

4.2.4 Preparação do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻

Primeiramente, a superfície do GCE foi cuidadosamente polida em alumina (0,05 µm) seguida de lavagem e sonificação em água destilada por 3 min. Uma alíquota de 3 µL da dispersão de AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ foi então gotejada sobre a superfície do GCE. Em seguida, o eletrodo foi deixado em uma estufa com temperatura de 40 °C por aproximadamente 10 min para a evaporação total do solvente. Um esquema da modificação do eletrodo é mostrado na Figura 31.

Figura 31 - Esquema da preparação do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻.



4.2.5 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram feitas em uma célula contendo 10 mL de eletrólito suporte, o qual foi desoxigenado borbulhando nitrogênio por 10 min antes de cada experimento. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em uma faixa de potencial de $-0,4$ a $-1,2$ V. Os voltamogramas de DPV foram realizados com os parâmetros previamente otimizados (velocidade de 30 mV s^{-1} , amplitude de 100 mV e incremento de 5 mV) numa faixa de potencial de $-0,4$ a $-1,0$ V. Todos os experimentos foram realizados à temperatura ambiente (25 ± 2 °C) sob atmosfera de nitrogênio.

4.3 Resultados e discussão

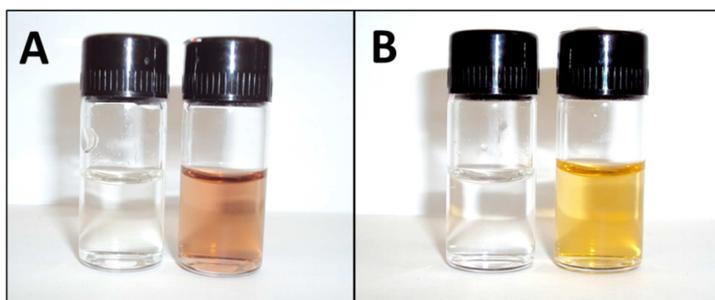
4.3.1 Caracterização das NPs

A forma solúvel do polímero Si4Pic⁺Cl⁻ foi utilizada como agente estabilizante na síntese de NPs metálicas de Au e Ag. A mudança na coloração inicial das soluções foi o primeiro indício de que houve a formação de NPs metálicas. A Figura 32 mostra a mudança na coloração das soluções contendo os íons metálicos (Au³⁺ e Ag⁺) após a formação das NPs. A coloração das dispersões (distinta para cada espécie metálica) está relacionada com tamanho das NPs formadas (TOMA e BONIFÁCIO, 2005).

Devido os elétrons superficiais (plasmons) dos materiais nanoparticulados estarem distribuídos em estruturas de bandas com

energias distintas, a cor das NPs metálicas (ou seja, a energia de transição eletrônica) depende da densidade de estados eletrônicos e do seu tamanho. Assim, um pico de absorção específico, que é atribuído à banda plasmônica, pode ser obtido em determinada região do espectro. Este comportamento pode ser usado como um meio de caracterização através de espectroscopia de UV-vis (TOMA e BONIFÁCIO, 2005; MARTINS e TRINDADE, 2012).

Figura 32 - Coloração das soluções após a formação das NPs metálicas: (A) AuNPs e (B) AgNPs.



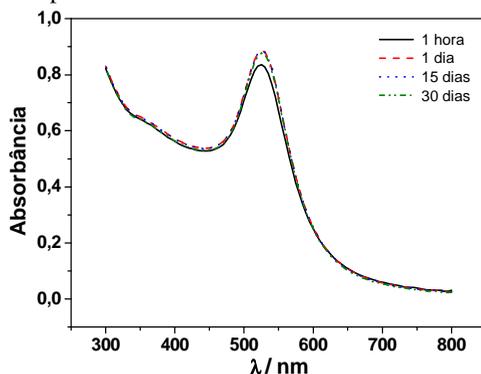
Conhecer o tamanho de materiais nanoparticulados é muito importante, pois estes apresentam propriedades muito específicas em relação ao seu material de origem (PINGARRON *et al.*, 2008). Quando aplicadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, por exemplo, as NPs metálicas podem aumentar a área superficial ativa, melhorar a condutividade do sistema, aumentar a atividade eletrocatalítica, melhorar a seletividade e aumentar a biocompatibilidade. Tais propriedades tornam os materiais nanoparticulados ideais para serem aplicados em eletroanalítica (CAMPBELL e COMPTON, 2010; YU *et al.*, 2011; YIN e QIN, 2013).

Porém, outra propriedade muito importante a ser considerada é a estabilidade que depende justamente do agente estabilizante. As nanopartículas metálicas são termodinamicamente instáveis e tendem a se agregar (MARTINS e TRINDADE, 2012). Dos dois metais testados, apenas a dispersão de AuNPs se manteve estável em meio ao silsesquioxano. A dispersão de AgNPs começou a precipitar cerca de 8 h após sua síntese. Isto pode ter ocorrido devido aos contra íons (íons cloreto) presentes na composição química do estabilizante levando a formação de $\text{AgCl}_{(s)}$. Dessa forma, apenas a dispersão de AuNPs foi

usada para modificar a superfície do GCE. Depois da modificação, o eletrodo foi testado na detecção de alguns compostos fenólicos (isômeros do dihidroxibenzeno e isômeros do nitrofenol). Após a realização de alguns testes iniciais, o eletrodo de GCE modificado com as AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ se mostrou promissor para determinação de nitrofenóis. A seguir serão mostradas as caracterizações realizadas das AuNPs estabilizadas no silsesquioxano.

A Figura 33 mostra os espectros de UV-vis da dispersão de AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ obtidos em diferentes períodos após a síntese (1 hora, 1 dia, 15 dias e 30 dias), especificamente para verificar a presença das AuNPs na matriz polimérica e sua estabilidade. Um pico de absorção foi obtido em 518 nm, o qual corresponde a partículas com tamanho inferior a 20 nm. A formação de agregados pode ser facilmente identificada pelo deslocamento da banda plasmônica para região em aproximadamente 750 nm (TOMA e BONIFÁCIO, 2005). Como mostrado, durante o período investigado o pico de absorção não sofreu basicamente alteração indicando que a dispersão se manteve estável.

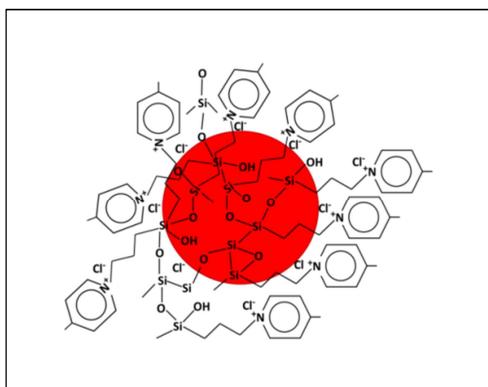
Figura 33 - Espectros de UV-vis da dispersão de AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em diferentes períodos após sua síntese.



Após a realização de uma análise do potencial zeta foi verificado que as AuNPs presentes na dispersão estão carregadas positivamente. Possivelmente estas cargas se devem a presença dos grupos 4-picolina do agente estabilizante (Si4Pic⁺Cl⁻). O valor do potencial zeta encontrado foi +55 mV. Estes resultados sugerem que a estabilização das AuNPs utilizando o Si4Pic⁺Cl⁻ pode ocorrer devido a repulsões eletrostáticas. Porém, as cadeias do silsesquioxanos também podem

contribuir para que haja uma parcela de estabilização estérea (NUNES, 2012). A Figura 34 mostra um esquema da possível estabilização electrostérica das AuNPs exercida pelo $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. A dupla camada elétrica em torno das AuNPs possivelmente é formada pelos íons cloreto (na parte interna) e os grupos 4-picolina (na parte externa). Esta dupla camada fornece uma estabilização do tipo eletrostática. Já as cadeias do silsesquioxano podem impedir a aproximação das AuNPs fornecendo assim uma estabilização do tipo estérica.

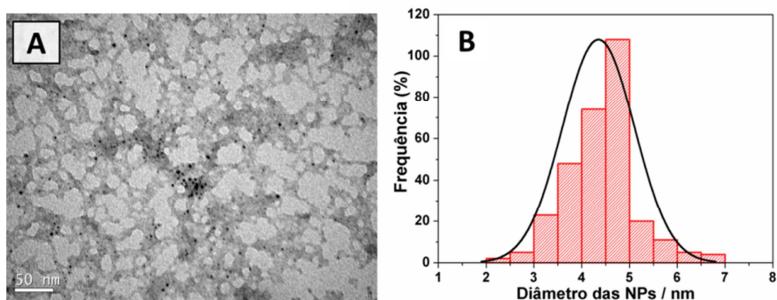
Figura 34 - Esquema da possível estabilização electrostérica das AuNPs pelo $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$.



Estudos anteriores mostram que alguns silsesquioxanos eletricamente carregados podem estabilizar NPs metálicas devido à sua solubilidade em água e sua capacidade em adsorver complexos metálicos aniônicos. Deste modo, é possível que alguns contra íons (Cl^-) do polímero $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ tenham sido substituídos pelos íons AuCl_4^- , permitindo assim, a obtenção de AuNPs bem dispersas (FATTORI *et al.*; DE MENEZES *et al.*, 2012; NUNES *et al.*, 2012).

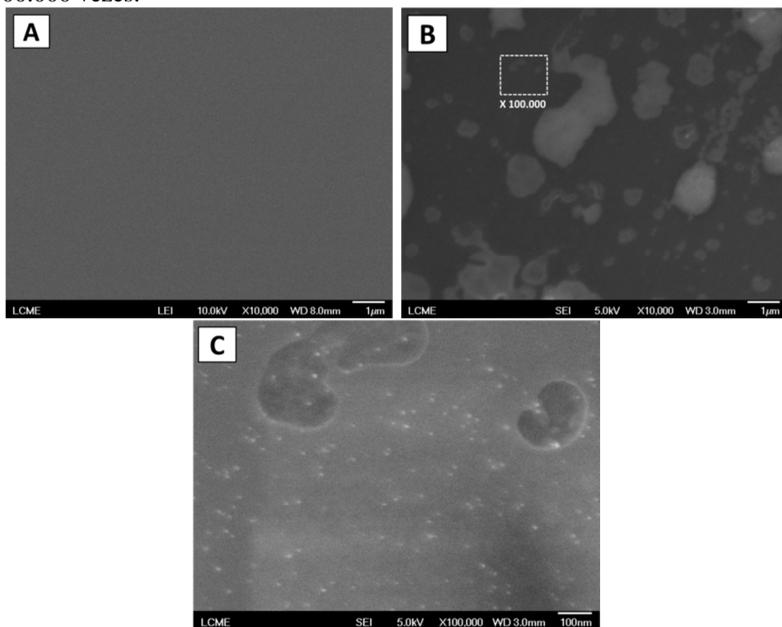
Para conseguir um resultado mais preciso em relação ao tamanho das AuNPs, foi realizada uma análise de TEM, a qual é mostrada na Figura 35. A imagem de TEM obtida para as AuNPs estabilizadas no $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ (Figura 35A) mostra que as mesmas apresentaram um formato esférico, além de uma boa distribuição na rede polimérica. Através do histograma de distribuição do tamanho das partículas (Figura 35B) foi estimado um tamanho médio de aproximadamente 4,5 nm. Estes resultados corroboraram com o resultado obtido pela análise de UV-vis.

Figura 35 - (A) Imagem de TEM e (B) distribuição do tamanho da AuNPs estabilizadas em $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$.



A morfologia da dispersão de $\text{AuNPs-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ sobre a superfície do GCE também foi avaliada. A Figura 36 mostra as imagens de SEM-FEG antes (Fig. 36A) e após (Fig. 36B) a modificação do GCE com $\text{AuNPs-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. Diferentes morfologias podem ser observadas. O GCE sem modificação não apresentou rugosidade aparente em sua superfície, o que é característico para este tipo de eletrodo. Já após a modificação, a imagem de SEM-FEG mostrou uma superfície irregular com certa rugosidade. Em uma região ampliada da imagem (Fig. 36C), podemos ver claramente várias AuNPs com tamanho inferior a 10 nm bem dispersas sobre a superfície do eletrodo. Isto comprova que as AuNPs permanecem na superfície do GCE após a formação do filme.

Figura 36 - Imagens de SEM-FEG obtidas para (A) superfície do GCE e (B) superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ (C) região destacada ampliada em 100.000 vezes.

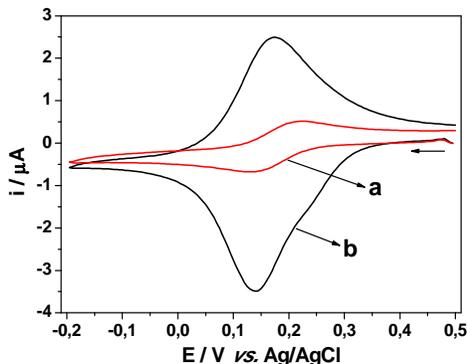


4.3.2 Efeito das AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻

Primeiramente, o efeito das AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ sobre a superfície do GCE foi investigado. Para isso, a técnica de CV foi empregada juntamente com uma solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo K₃[Fe(CN)₆] 10,0 μmol L⁻¹. A Figura 37 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos em uma faixa de potencial de 0,5 a -0,2 V com $\nu = 50$ mV s⁻¹. No GCE não modificado (curva a), os valores de i_{pa} e i_{pc} foram 0,48 μA e -0,49 μA, respectivamente, enquanto que a ΔE_p foi aproximadamente 0,090 V. No GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻, os valores de i_{pa} e i_{pc} foram 2,48 μA e -3,22 μA e o valor de ΔE_p foi 0,035 V. O valor teórico esperado para reações eletroquimicamente reversíveis é 0,059 V (por mol de elétron) (BARD e FAULKNER, 2001). O valor de ΔE_p quase duas vezes menor que o valor teórico (para reações reversíveis) obtido pelo GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻, pode estar relacionado com o confinamento da espécie [Fe(CN)₆]³⁻ na superfície do eletrodo. O

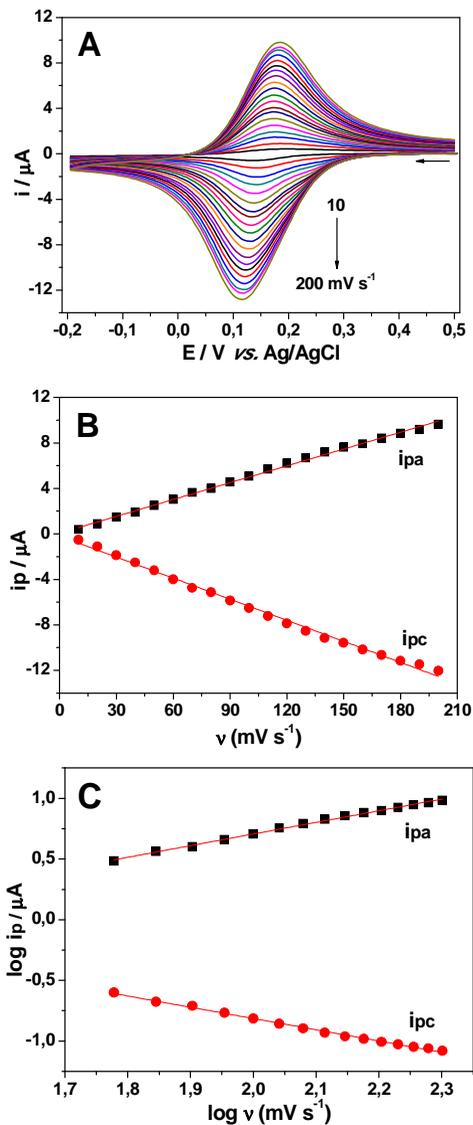
polímero $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ apresenta uma excelente capacidade de troca iônica com complexos metálicos, assim, os contra íons Cl^- presentes no silsesquioxano possivelmente foram substituídos pela espécie $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ diminuindo o valor de ΔE_p (MAGOSSO *et al.*, 2006). Este comportamento é muito comum na utilização de alguns filmes poliméricos para modificação de eletrodos, onde os íons ferricianeto acabam sendo adsorvidos (PEERCE e BARD, 1980; CHOI *et al.*, 2007; ZHUANG *et al.*, 2012).

Figura 37 - Voltamogramas cíclico obtidos para $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a superfície do GCE (curva a) e sobre do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ (curva b).



Para avaliar melhor este fenômeno, a influência da ν na resposta dos voltamogramas cíclicos foi investigada em uma faixa de $10 - 200 \text{ mVs}^{-1}$. Os resultados são mostrados na Figura 38. A Fig. 38A ilustra os voltamogramas cíclicos. O gráfico i_p vs. ν mostra que i_{pa} e i_{pc} foram linearmente proporcionais à ν (Fig. 38B). Este comportamento corresponde a uma reação controlada por adsorção. O gráfico $\log i_p$ vs. $\log \nu$ (Fig. 38C) apresentou uma inclinação de 0,92 para i_{pc} e 0,96 para i_{pa} , o que também é condizente com reações controladas por adsorção (SCHOLZ, 2002; SHIH *et al.*, 2004). Dessa forma, podemos concluir que realmente os íons ferricianeto foram adsorvidos na superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻.

Figura 38 – (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para $K_3[Fe(CN)_6]$ $10,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidade de varredura utilizando o GCE/AuNPs-Si4Pic $^+Cl^-$, (B) Gráfico i_p vs v e (C) gráfico $\log i_p$ vs. $\log v$.



4.3.3 Comportamento eletroquímico do *p*-NF sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻

Após avaliar o efeito eletrocatalítico da AuNPs sobre a superfície do GCE, o GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ foi investigado na detecção de nitrofenóis. A Figura 39 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando *p*-NF 50,0 μmol L⁻¹ em solução tampão B-R (pH 7,0) sobre a superfície do GCE, sobre a superfície do GCE modificado apenas com o polímero Si4Pic⁺Cl⁻ (GCE/ Si4Pic⁺Cl⁻) e sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻.

Como pode ser observado, um pico de redução com aproximadamente -1 μA em -0,834 V foi obtido utilizando o GCE (curva a). De acordo com a literatura, este pico pode ser atribuído à redução do grupo nitro do *p*-NF formando o 4-(hidroxiamino)fenol por meio de uma reação eletroquímica irreversível envolvendo 4e⁻/4H⁺ (EL MHAMMEDI *et al.*, 2009; LIU *et al.*, 2009; CHU *et al.*, 2011). Utilizando o GCE/Si4Pic⁺Cl⁻ (curva b), este pico foi levemente deslocado para -0,820 V e houve um pequeno aumento na *i*_{pc} para -1,3 μA. Já sobre superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ (curva c), o E_{pc} foi deslocado para -0,809 V e a corrente aumentou para -2,65 μA. A Figura 40 apresenta uma proposta para a reação eletroquímica de redução do *p*-NF sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻. Estes resultados demonstram claramente que as AuNPs estabilizadas no Si4Pic⁺Cl⁻ presentes na superfície do GCE aumentam a atividade eletrocatalítica do sensor, melhorando assim a cinética e a termodinâmica do processo eletroquímico de redução do *p*-NF.

Figura 39 - Voltamogramas cíclicos obtidos para o *p*-NF 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sobre (a) GCE, (b) GCE/Si4Pic⁺Cl⁻ e (c) GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻. Tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0), $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

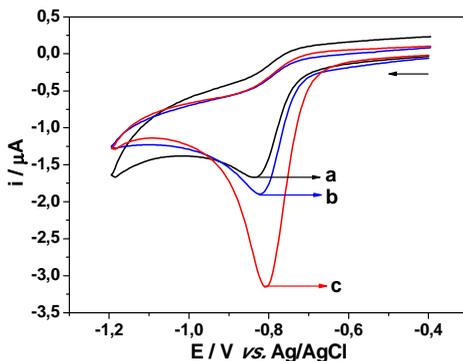
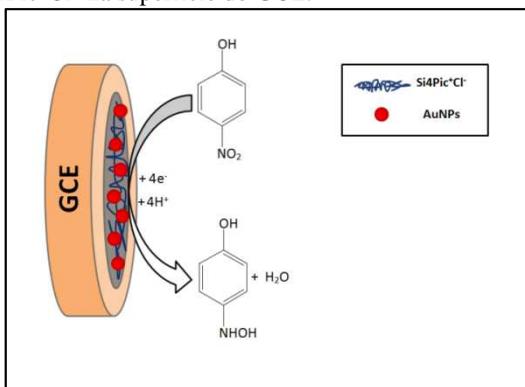


Figura 40 - Proposta para a reação de redução do *p*-NF catalisada pela presença de AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ na superfície do GCE.

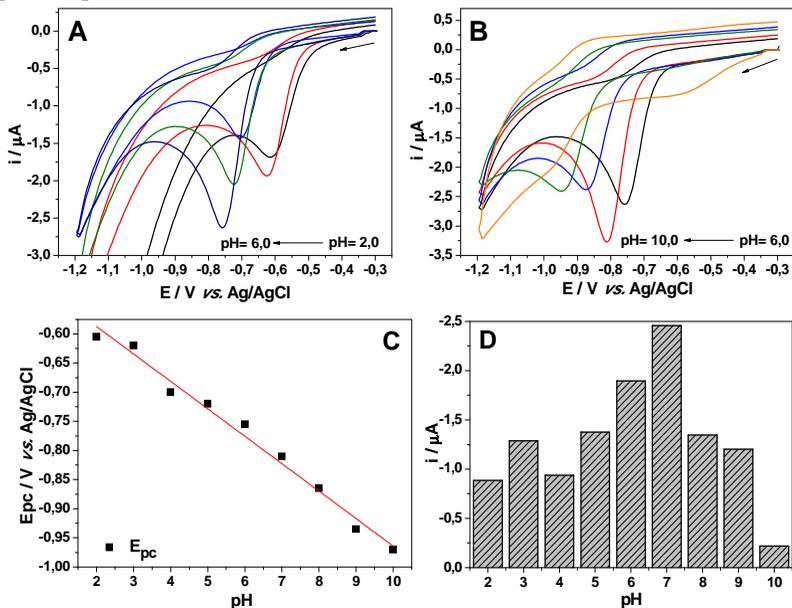


4.3.4 Influência do pH do eletrólito suporte

O efeito do pH da solução sobre a resposta eletroquímica do *p*-NF foi investigado em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ em uma faixa de 2,0 – 10,0, como ilustrado na Figura 41. Os voltamogramas cíclicos obtidos estão mostrados nas Figuras 41A e 41B. Com o aumento do pH da solução, o E_{pc} foi linearmente deslocado para valores mais negativos (Fig. 41C). A equação da regressão linear obtida foi: $E_{pc} = -0,493 - 0,047\text{pH}$ (V, $R = 0,9919$). A razão m/n (H^+/e^-) foi calculada como sendo próxima a 1 (0,80), o que indica que prótons e elétrons participam igualmente no

processo de redução eletroquímica do *p*-NF (BARD e FAULKNER, 2001). Como foi dito anteriormente, na redução eletroquímica do *p*-NF podem estar envolvidos 4 prótons e 4 elétrons (CHU *et al.*, 2011). Além disso, como mostrado na Figura 41D, o valor de i_{pc} aumenta conforme o pH da solução se torna mais alcalina, até atingir o pH 7,0. Após este pH, o valor de i_{pc} decai. Este comportamento também foi observado em outros trabalhos encontrados na literatura para a redução do *p*-NF (EL MHAMMEDI *et al.*, 2009). Uma solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ também foi testada neste mesmo pH. Porém, o E_{pc} foi deslocado em torno de 0,12 V para regiões mais negativas quando comparado ao resultado obtido com tampão B-R nas mesmas condições. Dessa forma, a solução de tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) foi escolhida para os estudos subsequentes.

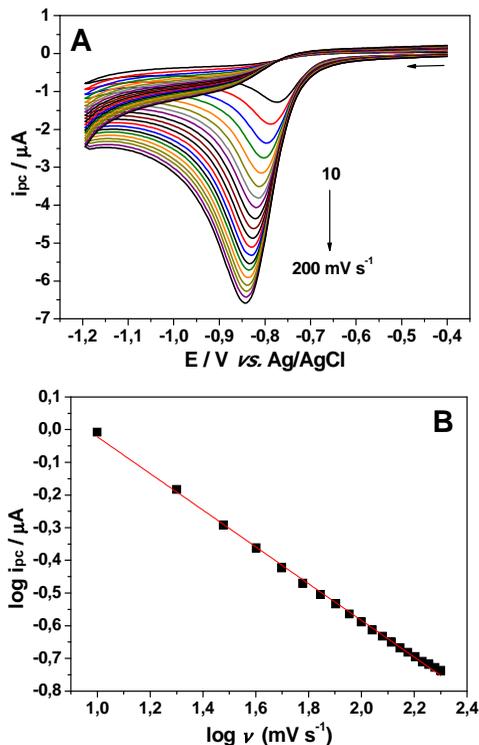
Figura 41 - Voltamogramas cíclicos obtidos para (A) *p*-NF 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sobre o GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ variando o pH da solução entre 2,0 a 6,0 e (B) pH entre 6,0 a 10,0. (C) Variação do E_{pc} e (D) variação de i_{pc} em função do pH. Tampão B-R 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



4.3.5 Influência velocidade de varredura

A Figura 42A mostra a influência da ν na resposta voltamétrica do *p*-NF 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em uma faixa entre 10-200 mV s^{-1} . Como se pode perceber, o E_{pc} do *p*-NF foi deslocado para regiões mais negativas à medida que a ν foi aumentando. Tal comportamento é característico para reações irreversíveis. Além disso, o gráfico de $\log i_{pc}$ vs. $\log \nu$ (Fig. 42B) mostrou uma relação linear entre E_{pc} e o aumento de ν . O coeficiente angular da equação da reta foi igual a 0,53. Conforme foi descrito na seção 3.3.6, quando o coeficiente angular é igual a 0,5 o mecanismo da reação é controlado por um processo difusional (BARD e FAULKNER, 2001; FRITZ *et al.*, 2002). Assim podemos concluir que a etapa determinante da velocidade da reação eletroquímica do *p*-NF sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ é controlada por difusão.

Figura 42 - (A) Voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura ($10 - 200 \text{ mV s}^{-1}$) para o *p*-NF $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ sobre GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ e (B) $\log i_{pc}$ vs. $\log v$, tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0).

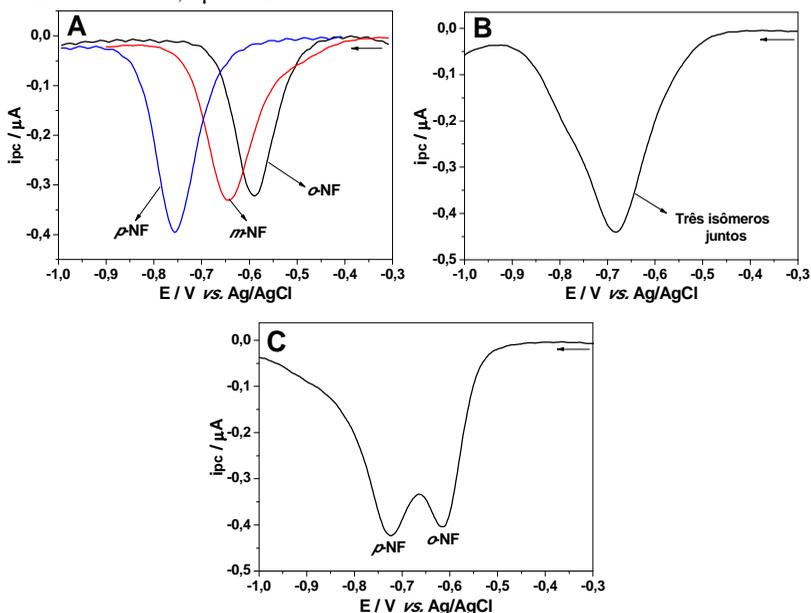


4.3.6 Resposta eletroquímica dos três isômeros de NF sobre o GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻

A resposta eletroquímica do *o*-NF, *meta*-nitrofenol (*m*-NF) e *p*-NF sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ foi avaliada através de ensaios de DPV (parâmetros previamente otimizados), conforme demonstrado na Figura 43. A Figura 43A apresenta os voltamogramas obtidos para os três isômeros separadamente em uma concentração de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$. O potencial de pico do *o*-NF (curva a) foi aproximadamente $-0,605 \text{ V}$, enquanto que os potenciais de pico do *m*-NF (curva b) e do *p*-NF (curva c) foram $-0,660 \text{ V}$ e $-0,750 \text{ V}$,

respectivamente. Para avaliar a seletividade do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻, uma medida de DPV foi realizada utilizando os três isômeros simultaneamente na mesma concentração (Fig. 43B). Devido à proximidade dos E_{pc} dos três compostos, houve a sobreposição dos mesmos e apenas um pico de redução alargado foi obtido em $-0,685$ V. Dessa forma, a detecção simultânea dos três isômeros acabou prejudicada. Porém, como mostrado na Figura 43A, a separação entre os E_{pc} do *o*-NF e do *p*-NF foi mais proeminente. Uma medida de DPV foi então realizada para avaliar a seletividade entre estes dois isômeros (Fig. 43C). Como pode ser observado, dois picos de redução bem definidos e separados foram obtidos. O pico em aproximadamente $-0,630$ V se refere à redução do *o*-NF e o pico em $-0,740$ V, se refere à redução do *p*-NF. Estes resultados sugerem que *o*-NF e o *p*-NF podem ser detectados simultaneamente utilizando o eletrodo proposto.

Figura 43 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para *o*-NF, *m*-NF e *p*-NF separadamente, (B) detecção dos três isômeros e (C) detecção seletiva do *o*-NF e do *p*-NF. Tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). As concentrações dos isômeros foram 1,0 μ mol L⁻¹.

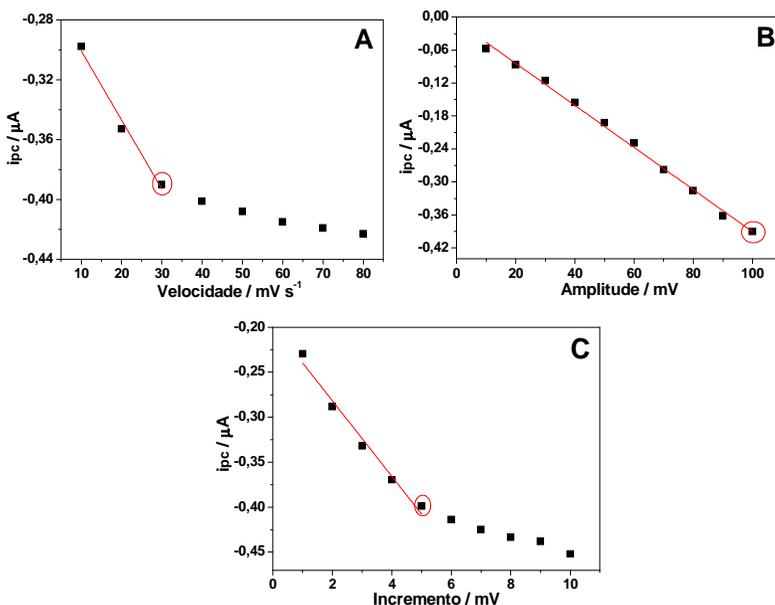


4.3.7 Detecção eletroanalítica do *p*-NF e do *o*-NF

Como descrito anteriormente, devido a sobreposição dos picos de redução do *o*-NF e do *m*-NF, as curvas de calibração mostradas a seguir foram obtidas somente para o *p*-NF e para o *o*-NF. Para isso, a técnica de DPV foi utilizada em uma faixa de potencial de $-0,4$ a $-1,0$ V.

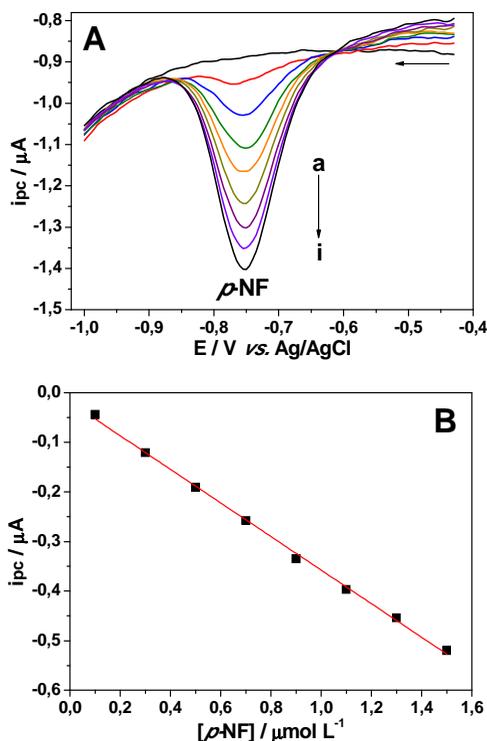
Os parâmetros de DPV foram previamente otimizados utilizando uma solução tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) contendo *p*-NF $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$. Os parâmetros investigados foram: velocidade de varredura ($10 - 80 \text{ mV s}^{-1}$), amplitude de pulso ($10 - 100 \text{ mV}$) e incremento ($1 - 10 \text{ mV}$) em uma faixa de potencial de $-0,3$ a $-1,0$ V. Através da Figura 44, pode-se observar que as melhores condições foram: velocidade de 30 mV s^{-1} , amplitude de 100 mV e incremento de 5 mV . Estes parâmetros foram então escolhidos para detecção dos nitrofenóis.

Figura 44 - Otimização dos parâmetros de DPV sobre a resposta analítica do *p*-NF $1,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ sobre a superfície do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻. Tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). (A) investigação da velocidade (B) amplitude e (C) incremento.



Primeiramente, a detecção eletroquímica foi realizada apenas para o *p*-NF, conforme mostrado na Figura 45. Um pico de redução bem definido pode ser observado em $-0,752$ V (Fig. 45A). Com o aumento da concentração do *p*-NF, o valor de i_{pc} aumentou em uma faixa de $0,1$ a $1,5$ $\mu\text{mol L}^{-1}$. A curva de calibração obtida (Fig. 45B) apresentou a seguinte equação linear: $i_{pc} = -0,019 - 0,349[p\text{-NF}]/\mu\text{mol L}^{-1}$ (μA , $R = 0,9990$). Os limites de detecção e quantificação foram calculados utilizando os parâmetros das curvas de calibração (seção 3.3.7). O LD calculado foi $43,0$ nmol L^{-1} , o qual é aproximadamente dez vezes menor que o valor recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos para água potável ($430,0$ nmol L^{-1}) (WEI *et al.*, 2011). Já o LQ foi $143,3$ nmol L^{-1} .

Figura 45 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o *p*-NF (a-i: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em tampão B-R $0,1$ mol L^{-1} (pH 7,0) e (B) Curva de calibração.



A detecção do *p*-NF também foi realizada na presença de *o*-NF 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A Figura 46A mostra claramente dois picos de redução bem definidos e separados. O primeiro em $-0,608\text{ V}$ está relacionado com a redução *o*-NF e o segundo em $-0,752\text{ V}$ está relacionado com a redução do *p*-NF. O valor de i_{pc} do *p*-NF aumentou linearmente com o aumento de sua concentração, enquanto que o valor de i_{pc} do *o*-NF permaneceu constante. A curva de calibração obtida (Fig. 46B) forneceu a seguinte equação linear: $i_{pc} = -0,027 - 0,311[p\text{-NF}]/\mu\text{mol L}^{-1}$ (μA , $R = 0,9986$). O LD e o LQ ($57,9\text{ nmol L}^{-1}$ e $192,9\text{ nmol L}^{-1}$, respectivamente) calculados foram um pouco superiores aos valores obtidos na detecção do *p*-NF sozinho (Fig. 45). Ainda sim, o LD foi suficientemente baixo para determinação de *p*-NF em amostras de água contaminada com valores de concentração menores que o recomendado pela Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos. Além disso, a separação entre os potenciais de pico de redução foi $0,144\text{ V}$, que é suficiente para detectar simultaneamente os dois compostos utilizando o GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻. Na Tabela 6 estão resumidos os dados das duas curvas de calibração obtidas na detecção do *p*-NF.

Figura 46 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o *p*-NF (a-i: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de *o*-NF (0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) e (B) Curva de calibração.

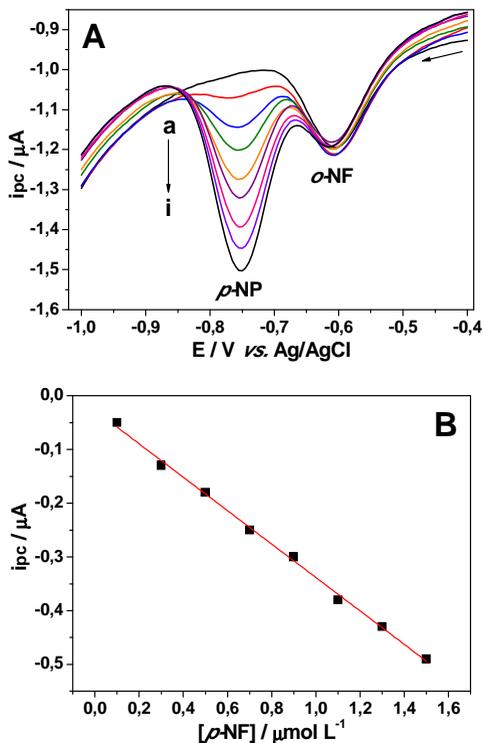
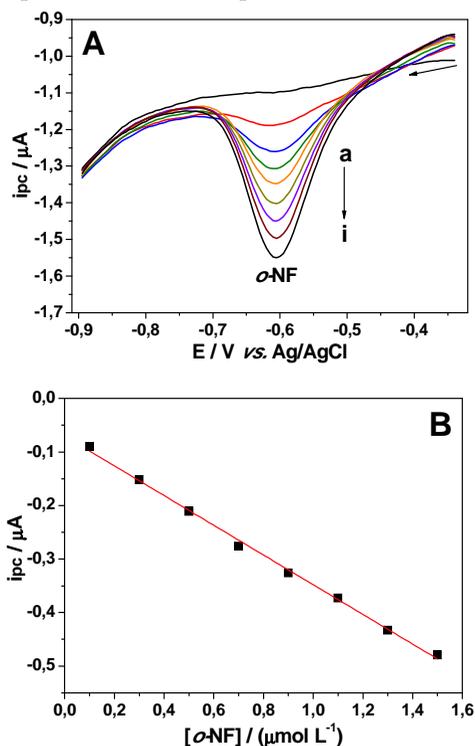


Tabela 6 - Dados das curvas de calibração obtidas na detecção do *p*-NF na ausência e na presença do *o*-NF.

Parâmetros	<i>p</i> -NF	<i>p</i> -NF - presença de <i>o</i> -NF
	Valor	Valor
Potencial de Pico (V)	-0,752	-0,752
Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,1 – 1,5	0,1 – 1,5
Coefficiente de correlação (R)	0,9990	0,9986
Coefficiente linear (μA)	-0,019	-0,027
Desvio do coeficiente linear (μA)	0,005	0,006
Coefficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{mol L}^{-1}$)	-0,349	-0,311
Desvio do coef. angular ($\mu\text{A L mmol L}^{-1}$)	0,006	0,006
LD (nmol L^{-1})	43,0	57,9
LQ (nmol L^{-1})	143,3	192,9

Após a detecção do *p*-NF e verificar a possível interferência do *o*-NF em sua análise, a detecção apenas do segundo foi realizada, conforme mostrado na Figura 47. A Figura 47A apresenta as curvas de DPV para o *o*-NF, enquanto que a Figura 47B apresenta a curva de calibração. Como é mostrado, um pico de redução em $-0,605\text{ V}$ pode ser observado, o qual apresentou uma relação linear com o aumento da concentração do *o*-NF em uma faixa de $0,1\text{--}1,5\ \mu\text{mol L}^{-1}$. A equação da regressão linear foi: $i_{pc} = -0,070 - 0,278[\text{o-NF}]/\mu\text{mol L}^{-1}$ (μA , $R = 0,9986$). O LD e o LQ foram $54,0\ \text{nmol L}^{-1}$ e $179,9\ \text{nmol L}^{-1}$, respectivamente.

Figura 47 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para *o*-NF (a-i: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) e (B) Curva de calibração.



A possível interferência do *p*-NF na detecção do *o*-NF também foi investigada. Uma curva de calibração foi realizada nas mesmas condições anteriores, porém, na presença de *p*-NF 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$, como mostrado na Figura 48. A Figura 48A apresenta as curvas de DPV obtidas. Similarmente como ocorreu na detecção na qual a situação foi inversa (Fig.46A), dois picos bem definidos relacionados à redução dos dois isômeros foram obtidos. O valor da corrente de pico do *o*-NF também aumentou linearmente com aumento de sua concentração, enquanto que a corrente de pico do *p*-NF permaneceu basicamente inalterada. A curva de calibração (Fig. 48B) forneceu a seguinte equação linear: $i_{pc} = -0,040 - 0,329[\text{o-NF}]/\mu\text{mol L}^{-1}$ (μA , $R = 0,9991$), a qual é muito similar a obtida para o *o*-NF sozinho. O LD calculado foi 45,6 nmol L^{-1} e o LQ foi 152,0 nmol L^{-1} . Assim, podemos concluir que

o *p*-NF não interfere significativamente na detecção do *o*-NF. Os dados das duas curvas de calibração estão resumidos na Tabela 7.

Figura 48- (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o *o*-NF (a-i: 0,0; 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) na presença de *p*-NF (0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) e (B) Curva de calibração.

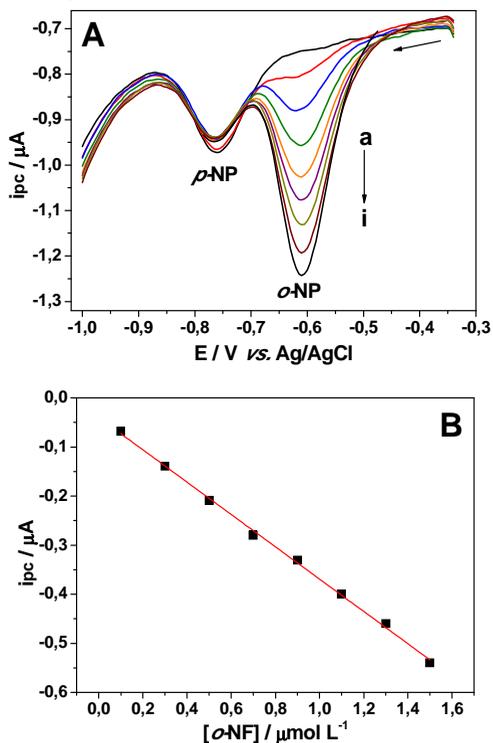


Tabela 7 - Dados das curvas de calibração obtidas na detecção do *o*-NF na ausência e na presença do *p*-NF.

	<i>o</i> -NF	<i>o</i> -NF - presença de <i>p</i> -NF
Parâmetros	Valor	Valor
Potencial de Pico (V)	-0,605	-0,605
Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,1 – 1,5	0,1 – 1,5
Coefficiente de correlação (R)	0,9986	0,9991
Coefficiente linear (μA)	-0,070	-0,040
Desvio do coeficiente linear (μA)	0,005	0,005
Coefficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{mol L}^{-1}$)	-0,278	-0,329
Desvio do coef. angular ($\mu\text{A L mmol L}^{-1}$)	0,005	0,005
LD (nmol L^{-1})	53,96	45,59
LQ (nmol L^{-1})	179,86	151,98

Finalmente, a detecção simultânea dos dois isômeros foi realizada, conforme mostrado na Figura 49. A Figura 49A mostra os voltamogramas de DPV obtidos para o *p*-NF e *o*-NF em diferentes concentrações em uma faixa de 0,1–1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sobre o GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻. Como mostrado, os picos de redução relacionados a cada composto aumentaram linearmente com o aumento de suas concentrações. Através da curva de calibração, as equações da regressão linear obtidas foram: $i_{pc} = -0,001 - 0,304[p\text{-NF}]/\mu\text{mol L}^{-1}$ (μA , R= 0,9986) para o *p*-NF (Fig.49B) e $i_{pc} = -0,024 - 0,353[o\text{-NF}]/\mu\text{mol L}^{-1}$ (μA , R= 0,9959) para o *o*-NF (Fig.49C). Os LD e LQ calculados foram 59,2 nmol L^{-1} e 197,4 nmol L^{-1} para *p*-NF e, 93,5 nmol L^{-1} e 311,6 nmol L^{-1} para o *o*-NF, respectivamente. Estes resultados sugerem que a sensibilidade do GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ não muda significativamente durante a detecção simultânea do *p*-NF e do *o*-NF, quando comparado com a detecção individual destes compostos. A Tabela 8 mostra os dados obtidos através da curva de calibração.

Figura 49 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o *p*-NF e *o*-NF (a-i: 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,1; 1,3 e 1,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) , (B) Curva de calibração para o *p*-NF e (C) curva de calibração para o *o*-NF.

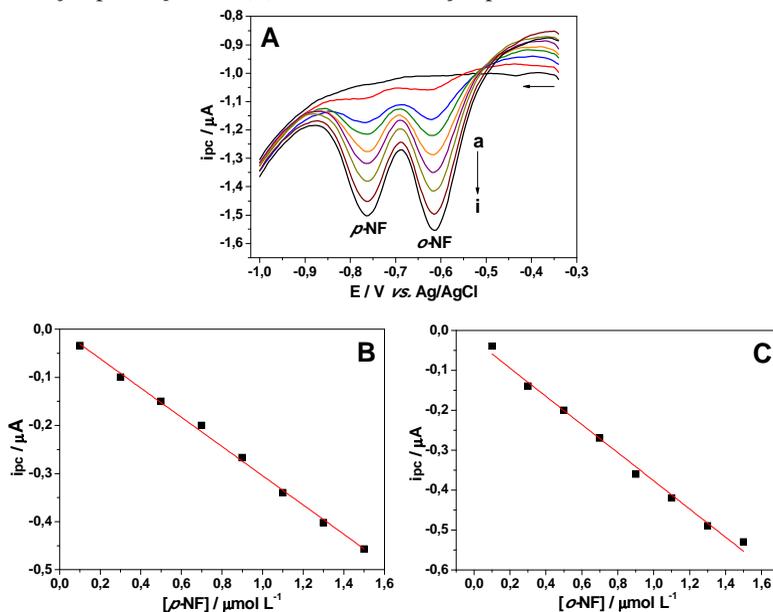


Tabela 8 - Dados das curvas de calibração obtidas na detecção simultânea do *p*-NF do *o*-NF.

Parâmetros	<i>p</i> -NF	<i>o</i> -NF
	Valor	
Potencial de Pico (V)	-0,752	-0,605
Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,1-1,5	0,1-1,5
Coefficiente de correlação (R)	0,9986	0,9959
Coefficiente linear (μA)	-0,010	-0,024
Desvio do coeficiente linear (μA)	0,006	0,011
Coefficiente angular ($\mu\text{A L } \mu\text{mol L}^{-1}$)	-0,304	-0,353
Desvio do coeficiente angular ($\mu\text{A L mmo L}^{-1}$)	0,006	0,012
LD (nmol L^{-1})	59,2	93,5
LQ (nmol L^{-1})	197,4	311,6

A Tabela 9 mostra uma comparação do desempenho do eletrodo proposto para detecção do *p*-NF e do *o*-NF com outros GCE modificados relatados na literatura. Como pode ser visto, o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ apresentou limites de detecção bem aceitáveis para ambos os isômeros.

Tabela 9 - Comparação do desempenho do CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ com outros GCE modificados.

GCE/Modificador	Isômero	Faixa linear (μmol L ⁻¹)	LD (nmol L ⁻¹)	Referência
Nanotubos de carbono	<i>p</i> -NF	10,0 – 1000,0	500,0	(LUO <i>et al.</i> , 2008)
	<i>o</i> -NF	2,0 – 4000,0	400,0	
β -Ciclodextrina e sílica mesoporosa	<i>p</i> -NF	0,2 – 1,6	10,0	(XU <i>et al.</i> , 2011)
	<i>o</i> -NF	0,2 – 1,4	50,0	
Nano-Au eletrodepositado	<i>p</i> -NF	10,0 – 1000,0	8000,0	(CHU <i>et al.</i> , 2011)
	<i>o</i> -NF	10,0 – 1000,0	8000,0	
β -Ciclodextrina e óxido de grafeno	<i>p</i> -NF	7,0 – 70,0	359,0	(LIU <i>et al.</i> , 2012)
	<i>o</i> -NF	7,0 – 65,0	144,0	
Óxido de grafeno	<i>p</i> -NF	0,1 – 120,0	20,0	(LI <i>et al.</i> , 2012)
	–	–	–	
AgNPs em quitosana	<i>p</i> -NF	0,07 – 2,0	70,0	(DE LIMA <i>et al.</i> , 2014)
	–	–	–	
AuNPs em silsesquioxano	<i>p</i> -NF	0,1 – 1,5	43,0	Este trabalho
	<i>o</i> -NF	0,1 – 1,5	54,0	

4.3.8 Repetibilidade e estabilidade do CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻

A repetibilidade da resposta da eletroquímica do *p*-NF (0,5 mol L⁻¹) sobre o CGE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ foi estimada em solução tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). Para isso, cinco medidas (n= 5) sucessivas de DPV foram realizadas utilizando o mesmo eletrodo. O RSD calculado foi 2,12% indicando uma boa estabilidade. O número de medidas realizadas com o mesmo eletrodo (mesmo filme) foi limitado em dez vezes para evitar a perda do sinal inicial, provavelmente devido à adsorção dos nitrofenóis ou seus produtos formados durante a redução. Assim, após no máximo dez medidas, a superfície do GCE foi limpa e um novo filme foi preparado para a realização de novas medidas. A solução da dispersão de AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ foi estocada em 4 °C por aproximadamente quatro meses. Durante este período, novos eletrodos foram preparados usando o mesmo procedimento. A diferença do valor de corrente de pico (resposta analítica) para redução do *p*-NF para cada novo eletrodo foi inferior a 6%, o que indica uma boa estabilidade das AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻. Por meio destes resultados, podemos concluir que o

GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ pode ser um sensor promissor para determinação individual ou simultânea para o *p*-NF e o *o*-NF.

4.4 Considerações finais

Neste capítulo foi apresentado o desenvolvimento de um GCE modificado com AuNPs. Como agente estabilizante das AuNPs foi utilizado a forma solúvel em água do polímero Si4Pic⁺Cl⁻. A capacidade deste silsesquioxano em adsorver complexos metálicos aniônicos como o AuCl₄⁻ permitiu a obtenção de uma solução coloidal muito estável com AuNPs bem dispersas com tamanho médio de 4,5 nm.

O dispositivo desenvolvido, designado GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻, foi investigado na detecção seletiva de isômeros do nitrofenol. Através de resultados de DPV, uma separação de 144 mV entre os potenciais de pico de redução do *o*-NP e do *p*-NP foi obtida. Com isso, estes nitrocompostos puderam ser detectados tanto individualmente, como simultaneamente. As curvas de calibração obtidas foram lineares tanto para o *p*-NF quanto para o *o*-NF na faixa de 0,1 a 1,5 μmol L⁻¹. O LD de ambos os isômeros foi na ordem de nmol L⁻¹. Este resultados indicaram que o GCE/AuNPs-Si4Pic⁺Cl⁻ pode ser utilizado como um excelente sensor eletroquímico na determinação de isômeros de nitrofenol.

PERSPECTIVAS

O primeiro passo deste trabalho foi o desenvolvimento de CMEs com um silsesquioxano eletricamente carregado, os quais foram testados na detecção seletiva de isômeros de compostos fenólicos.

Com base nos estudos realizados pudemos concluir que o $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ pode ser utilizado na modificação de eletrodos não apenas como matriz para imobilizar outras espécies eletrocatalíticas. Ele pode atuar como o próprio mediador de elétrons, como no caso do $\text{CPE/Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ ou ser utilizado na estabilização de AuNPs e aplicado como filme na modificação de GCE como no caso do $\text{GCE/AuNPs-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$.

Para dar continuidade a este trabalho, um estudo sobre a aplicação dos dispositivos desenvolvidos em diferentes matrizes contendo os compostos investigados deverá ser realizado. Além disso, sugere-se a realização de métodos comparativos para avaliar a precisão dos sensores eletroquímicos propostos.

REFERÊNCIAS

AHAMMAD, A. J. S.; RAHMAN, M. M.; XU, G.-R.; KIM, S.; LEE, J.-J. Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly(thionine) modified glassy carbon electrode.

Electrochimica Acta, 56, 5266-5271, 2011.

AIKEN III, J. D.; FINKE, R. G. A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, 145, 1-44, 1999.

ALFAYA, R. V. S.; GUSHIKEM, Y.; ALFAYA, A. A. S. N-propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer film on graphite: Electrochemical study of a hexacyanoferrate (II) ion immobilized electrode for oxidation of ascorbic acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 11, 281-285, 2000.

ALKIRE, R.C.; *et al.*, **Advances in electrochemical sciences and engineering**. Chemically modified electrodes. 1^a Edition. Weinheim: Wiley-VCH, 2006.

ANDERSEN, F. A. Amended Final Report On the Safety Assessment of Pyrocatechol. **International Journal of Toxicology**, 16, 11-58, 1997.

ANU PRATHAP, M. U.; SATPATI, B.; SRIVASTAVA, R. Facile preparation of polyaniline/MnO₂ nanofibers and its electrochemical application in the simultaneous determination of catechol, hydroquinone, and resorcinol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 186, 67-77, 2013.

ARGUELLO, J.; MAGOSSO, H. A.; LANDERS, R.; PIMENTEL, V. L.; GUSHIKEM, Y. Synthesis, characterization and electroanalytical application of a new SiO₂/SnO₂ carbon ceramic electrode.

Electrochimica Acta, 56, 340-345, 2010.

ARGUELLO, J.; MAGOSSO, H. A.; RAMOS, R. R.; CANEVARI, T. C.; LANDERS, R.; PIMENTEL, V. L.; GUSHIKEM, Y. Structural and electrochemical characterization of a cobalt phthalocyanine bulk-modified SiO₂/SnO₂ carbon ceramic electrode. **Electrochimica Acta**, 54, 1948-1953, 2009.

BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T. Silsesquioxanes. **Chemical Reviews**, 95, 1409-1430, 1995.

BARD, A.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamental and applications**. 2^a Edition. New York: John Wiley & Sons Inc, 2001.

BULEANDRA, M.; RABINCA, A. A.; MIHAILCIUC, C.; BALAN, A.; NICHITA, C.; STAMATIN, I.; CIUCU, A. A. Screen-printed Prussian Blue modified electrode for simultaneous detection of hydroquinone and catechol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 203, 824-832, 2014.

CAMPBELL, F. W.; COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: an updated review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, 396, 241-259, 2010.

CHOI, E. Y.; AZZARONI, O.; CHENG, N.; ZHOU, F.; KELBY, T.; HUCK, W. T. S. Electrochemical characteristics of polyelectrolyte brushes with electroactive counterions. **Langmuir**, 23, 10389-10394, 2007.

CHU, L.; HAN, L.; ZHANG, X. L. Electrochemical simultaneous determination of nitrophenol isomers at nano-gold modified glassy carbon electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, 41, 687-694, 2011.

DE JESUS, C. G.; DOS SANTOS, V.; CANESTRARO, C. D.; ZUCOLOTO, V.; FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A. Silsesquioxane as a New Building Block Material for Modified Electrodes Fabrication and Application as Neurotransmitters Sensors. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, 11, 3499-3508, 2011.

DE LIMA, C. A.; DA SILVA, P. S.; SPINELLI, A. Chitosan-stabilized silver nanoparticles for voltammetric detection of nitrocompounds. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 196, 39-45, 2014.

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

DHAR, J.; PATIL, S. Self-Assembly and Catalytic Activity of Metal Nanoparticles Immobilized in Polymer Membrane Prepared via Layer-by-Layer Approach. **Acs Applied Materials & Interfaces**, 4, 1803-1812, 2012.

DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; SILVESTRINI, D. R.; DE SA, A. C.; BICALHO, U. D.; STRADIOTTO, N. R. Voltammetric Behavior of a Modified Electrode With Azide Copper Octa(3-Aminopropyl)Octasilsesquioxane Composite in the Oxidation of Ascorbic Acid. **International Journal of Electrochemical Science**, 6, 1175-1188, 2011.

DO CARMO, D. R.; PAIM, L. L.; STRADIOTTO, N. R. Ferrocene adsorbed into the porous octakis(hydridodimethylsiloxy) silsesquioxane after thermolysis in tetrahydrofuran media: An applied surface for ascorbic acid determination. **Materials Research Bulletin**, 47, 1028-1033, 2012.

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

EL MHAMMEDI, M. A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M.; CHTAINI, A. Electrochemical determination of para-nitrophenol at apatite-modified carbon paste electrode: Application in river water samples. **Journal of Hazardous Materials**, 163, 323-328, 2009.

FATTORI, N.; MARONEZE, C. M.; COSTA, L. P. D.; STRAUSS, M.; MAZALI, I. O.; GUSHIKEM, Y. Chemical and photochemical formation of gold nanoparticles supported on viologen-functionalized SBA-15. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**,

FRITZ, G.; SCHÄDLER, V.; WILLENBACHER, N.; WAGNER, N. J. Electrosteric Stabilization of Colloidal Dispersions. **Langmuir**, 18, 6381-6390, 2002.

FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; PESSOA, C. A.; NAKAGAKI, S. Electrochemical studies of a new iron porphyrin entrapped in a propylpyridiniumsilsesquioxane polymer immobilized on a SiO₂/Al₂O₃ surface. **Electroanalysis**, 17, 783-788, 2005.

FUJIWARA, S. T.; PESSOA, C. A.; GUSHIKEM, Y. Hexacyanoferrate ion adsorbed on propylpyridiniumsilsesquioxane polymer film-coated SiO₂/Al₂O₃: use in an electrochemical oxidation study of cysteine. **Electrochimica Acta**, 48, 3625-3631, 2003.

GAN, T.; SUN, J.; HUANG, K.; SONG, L.; LI, Y. A graphene oxide-mesoporous MnO₂ nanocomposite modified glassy carbon electrode as a novel and efficient voltammetric sensor for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 177, 412-418, 2013.

GHANEM, M. A. Electrocatalytic activity and simultaneous determination of catechol and hydroquinone at mesoporous platinum electrode. **Electrochemistry Communications**, 9, 2501-2506, 2007.

GUO, Q.; HUANG, J.; CHEN, P.; LIU, Y.; HOU, H.; YOU, T. Simultaneous determination of catechol and hydroquinone using electrospun carbon nanofibers modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 163, 179-185, 2012.

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

HANG, J.; SHI, L.; FENG, X.; XIAO, L. Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous suspensions of barite nanoparticles. **Powder Technology**, 192, 166-170, 2009.

HONG, Z.; ZHOU, L.; LI, J.; TANG, J. A sensor based on graphitic mesoporous carbon/ionic liquids composite film for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Electrochimica Acta**, 109, 671-677, 2013.

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

HUO, Z.; ZHOU, Y.; LIU, Q.; HE, X.; LIANG, Y.; XU, M. Sensitive simultaneous determination of catechol and hydroquinone using a gold electrode modified with carbon nanofibers and gold nanoparticles. **Microchimica Acta**, 173, 119-125, 2011.

IOST, R. M.; CRESPILO, F. N. Layer-by-layer self-assembly and electrochemistry: Applications in biosensing and bioelectronics. **Biosensors & Bioelectronics**, 31, 1-10, 2012.

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

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

LIU, Z.; MA, X.; ZHANG, H.; LU, W.; MA, H.; HOU, S. Simultaneous Determination of Nitrophenol Isomers Based on β -Cyclodextrin Functionalized Reduced Graphene Oxide. **Electroanalysis**, 24, 1178-1185, 2012.

LIU, Z. N.; DU, J. G.; QIU, C. C.; HUANG, L. H.; MA, H. Y.; SHEN, D. Z.; DING, Y. Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. **Electrochemistry Communications**, 11, 1365-1368, 2009.

LIU, Z. N.; ZHANG, H. C.; MA, H. Y.; HOU, S. F. Selective Determination of p-Nitrophenol Based on Its Unique Voltammetric Behavior on Nanoporous Gold. **Electroanalysis**, 23, 2851-2861, 2011.

LU, W. B.; NING, R.; QIN, X. Y.; ZHANG, Y. W.; CHANG, G. H.; LIU, S.; LUO, Y. L.; SUN, X. P. Synthesis of Au nanoparticles decorated graphene oxide nanosheets: Noncovalent functionalization by TWEEN 20 in situ reduction of aqueous chloroaurate ions for hydrazine detection and catalytic reduction of 4-nitrophenol. **Journal of Hazardous Materials**, 197, 320-326, 2011.

LUCHO, A. M. S.; OLIVEIRA, E. C.; PASTORE, H. O.; GUSHIKEM, Y. 3-n-Propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer film-coated aluminumphosphate and adsorption of cobalt(II)tetrakisulphophthalocyanine: an electrocatalytic oxidation study of oxalic acid. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 573, 55-60, 2004.

LUO, L. Q.; ZOU, X. L.; DING, Y. P.; WU, Q. S. Derivative voltammetric direct simultaneous determination of nitrophenol isomers at a carbon nanotube modified electrode. **Sensors and Actuators B-Chemical**, 135, 61-65, 2008.

MA, X.; LIU, Z.; QIU, C.; CHEN, T.; MA, H. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol based on glassy carbon electrode modified with gold-graphene nanocomposite. **Microchimica Acta**, 180, 461-468, 2013.

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

MAGOSSO, H. A.; LUZ, R. C. S.; GUSHIKEM, Y. Preparation and Properties of the Hybrid Material n-Propyl(3-methylpyridinium)silsesquioxane Chloride. Application in Electrochemical Determination of Nitrite. **Electroanalysis**, 22, 216-222, 2010.

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

MARTINS, A. M.; TRINDADE, T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, 35, 1434-1446, 2012.

MELO JR., M. A.; SANTOS, L. S. S.; GONÇALVES, M. D. C.; NOGUEIRA, A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, 35, 1872-1878, 2012.

MITCHNICK, M. **Particles Science Drug Development and Service**. Technical Brief. 1 2009.

MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes. **Accounts of Chemical Research**, 13, 135-141, 1980.

MUXEL, A. A.; DE JESUS, D. A.; ALFAYA, R. V. S.; ALFAYA, A. A. S. Silsesquioxane 3-n-propylpyridinium chloride: a new polymer for the potentiometric analysis of Cr(VI) in electroplating and leather industry wastes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 18, 572-576, 2007.

NDLOVU, T.; AROTIBA, O. A.; KRAUSE, R. W.; MAMBA, B. B. Electrochemical Detection of o-Nitrophenol on a Poly(propyleneimine)-gold Nanocomposite Modified Glassy Carbon Electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, 5, 1179-1186, 2010.

NUNES, M. R. **Desenvolvimento de materiais híbridos a base de sílica contendo o grupo orgânico iônico 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano e nanopartículas de ouro e paládio.** 2012. 135 (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre - RS.

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

ORTEGA, F.; DOMÍNGUEZ, E.; BURESTEDT, E.; EMNÉUS, J.; GORTON, L.; MARKO-VARGA, G. Phenol oxidase-based biosensors as selective detection units in column liquid chromatography for the determination of phenolic compounds. **Journal of Chromatography A**, 675, 65-78, 1994.

PATNAIK, P.; KHOURY, J. N. Reaction of phenol with nitrite ion: pathways of formation of nitrophenols in environmental waters. **Water Research**, 38, 206-210, 2004.

PEERCE, P. J.; BARD, A. J. Polymer-Films on Electrodes .3. Digital-Simulation Model for Cyclic Voltammetry of Electroactive Polymer Film and Electrochemistry of Poly(Vinylferrocene) on Platinum. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 114, 89-115, 1980.

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

PINGARRON, J. M.; YANEZ-SEDENO, P.; GONZALEZ-CORTES, A. Gold nanoparticle-based electrochemical biosensors. **Electrochimica Acta**, 53, 5848-5866, 2008.

QI, H.; ZHANG, C. Simultaneous Determination of Hydroquinone and Catechol at a Glassy Carbon Electrode Modified with Multiwall Carbon Nanotubes. **Electroanalysis**, 17, 832-838, 2005.

RIBANI, M.; BOTTOLI, C. B. G.; COLLINS, C. H.; JARDIM, I. C. S. F.; MELO, L. F. C. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**, 27, 771-780, 2004.

RODRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M. D.; SILVA, M. D. C. H. D. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. **Química Nova**, 33, 1370-1378, 2010.

ROUCOUX, A.; SCHULZ, J.; PATIN, H. Reduced Transition Metal Colloids: A Novel Family of Reusable Catalysts? **Chemical Reviews**, 102, 3757-3778, 2002.

SCHOLZ, F. **Electroanalytical Methods, Guide to Experiments and Applications**. 2^a Edition. Berlin: Springer, 2002.

SHEN, X. F.; CUI, Y.; PANG, Y. H.; QIAN, H. Graphene oxide nanoribbon and polyhedral oligomeric silsesquioxane assembled composite frameworks for pre-concentrating and electrochemical sensing of 1-hydroxypyrene. **Electrochimica Acta**, 59, 91-99, 2012.

SHI, Q.; CHEN, M.; DIAO, G. Electrocatalytical reduction of m-nitrophenol on reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, 114, 693-699, 2013.

SHIH, Y.; ZEN, J.-M.; KUMAR, A. S.; CHEN, P.-Y. Flow injection analysis of zinc pyrithione in hair care products on a cobalt phthalocyanine modified screen-printed carbon electrode. **Talanta**, 62, 912-917, 2004.

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

SINGH, K.; IBRAHIM, A. A.; UMAR, A.; KUMAR, A.; CHAUDHARY, G. R.; SINGH, S.; MEHTA, S. K. Synthesis of CeO₂-ZnO nanoellipsoids as potential scaffold for the efficient detection of 4-nitrophenol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 202, 1044-1050, 2014.

SKOOG, D. A.; et al. Tradução de M. T Grassi. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª Edição. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2006.

SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, 20, 191-195, 1997.

SUN, X. Y.; HU, S.; LI, L. F.; XIANG, J.; SUN, W. Sensitive electrochemical detection of hydroquinone with carbon ionogel electrode based on BMIMPF₆. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 651, 94-99, 2011.

TOMA, H. E.; BONIFÁCIO, L. S. Da cor à cor inexistente: uma reflexão sobre espectros eletrônicos e efeitos cromáticos. **Química Nova**, 28, 897-900, 2005.

WANG, L.; MENG, Y.; CHEN, Q.; DENG, J.; ZHANG, Y.; LI, H.; YAO, S. Simultaneous electrochemical determination of dihydroxybenzene isomers based on the hydrophilic carbon nanoparticles and ferrocene-derivative mediator dual sensitized graphene composite. **Electrochimica Acta**, 92, 216-225, 2013.

WANG, X.; WU, M.; LI, H.; WANG, Q.; HE, P.; FANG, Y. Simultaneous electrochemical determination of hydroquinone and catechol based on three-dimensional graphene/MWCNTs/BMIMPF₆ nanocomposite modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 192, 452-458, 2014.

WANG, Z.; LI, S.; LV, Q. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at single-wall carbon nanotube electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 127, 420-425, 2007.

WEI, Y.; KONG, L. T.; YANG, R.; WANG, L.; LIU, J. H.; HUANG, X. J. Single-Walled Carbon Nanotube/Pyrenecyclodextrin Nanohybrids for Ultrahighly Sensitive and Selective Detection of p-Nitrophenol. **Langmuir**, 27, 10295-10301, 2011.

XU, X.; LIU, Z.; ZHANG, X.; DUAN, S.; XU, S.; ZHOU, C. β -Cyclodextrin functionalized mesoporous silica for electrochemical selective sensor: Simultaneous determination of nitrophenol isomers. **Electrochimica Acta**, 58, 142-149, 2011.

YIN, H. S.; ZHANG, Q. M.; ZHOU, Y. L.; MA, Q. A.; LIU, T.; ZHU, L. S.; AI, S. Y. Electrochemical behavior of catechol, resorcinol and hydroquinone at graphene-chitosan composite film modified glassy carbon electrode and their simultaneous determination in water samples. **Electrochimica Acta**, 56, 2748-2753, 2011.

YIN, T.; QIN, W. Applications of nanomaterials in potentiometric sensors. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, 51, 79-86, 2013.

YU, A. M.; ZHANG, X.; ZHANG, H. L.; HAN, D. Y.; KNIGHT, A. R. Preparation and electrochemical properties of gold nanoparticles containing carbon nanotubes-polyelectrolyte multilayer thin films. **Electrochimica Acta**, 56, 9015-9019, 2011.

YUAN, X.; YUAN, D.; ZENG, F.; ZOU, W.; TZORBATZOGLOU, F.; TSIKAKARAS, P.; WANG, Y. Preparation of graphitic mesoporous carbon for the simultaneous detection of hydroquinone and catechol. **Applied Catalysis B: Environmental**, 129, 367-374, 2013.

ZAPP, E.; SOUZA, F. D.; SOUZA, B. S.; NOME, F.; NEVES, A.; VIEIRA, I. C. A bio-inspired sensor based on surfactant film and Pd nanoparticles. **Analyst**, 138, 509-517, 2013.

ZEN, J.-M.; SENTHIL KUMAR, A.; TSAI, D.-M. Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry. **Electroanalysis**, 15, 1073-1087, 2003.

ZENG, Y.; ZHOU, Y.; ZHOU, T.; SHI, G. A novel composite of reduced graphene oxide and molecularly imprinted polymer for electrochemical sensing 4-nitrophenol. **Electrochimica Acta**, 130, 504-511, 2014.

ZHANG, H. Y.; MIAO, A. J.; JIANG, M. Fabrication, characterization and electrochemistry of organic-inorganic multilayer films containing polyoxometalate and polyviologen via layer-by-layer self-assembly. **Materials Chemistry and Physics**, 141, 482-487, 2013.

ZHANG, Q.; PAN, D.; ZHANG, H.; HAN, H.; KANG, Q. Development of a poly(alizarin red S)/ionic liquid film modified electrode for voltammetric determination of catechol. **Electrochimica Acta**, 133, 23-29, 2014.

ZHANG, X.; DUAN, S. O.; XU, X. M.; XU, S. A.; ZHOU, C. L. Electrochemical behavior and simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers at a functionalized SBA-15 mesoporous silica modified carbon paste electrode. **Electrochimica Acta**, 56, 1981-1987, 2011.

ZHAO, C.-Z.; LIANG, J.-Y.; GU, X.-L.; LIU, H. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers utilizing a thiadiazole film electrode. **Chinese Chemical Letters**, 25, 370-374, 2014.

ZHAO, D. M.; ZHANG, X. H.; FENG, L. J.; JIA, L.; WANG, S. F. Simultaneous determination of hydroquinone and catechol at PASA/MWNTs composite film modified glassy carbon electrode. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, 74, 317-321, 2009.

ZHOU, X.; HE, Z.; LIAN, Q.; LI, Z.; JIANG, H.; LU, X. Simultaneous determination of dihydroxybenzene isomers based on graphene-graphene oxide nanocomposite modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 193, 198-204, 2014.

ZHOU, Y.; TANG, W.; DANG, F.; CHAI, S.; ZHANG, L. Electrochemical characterization of poly-beryllon II modified carbon paste electrode and its application to selective determination of pyrocatechol and hydroquinone. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, 118, 148-153, 2014.

ZHU, S.; GAO, W.; ZHANG, L.; ZHAO, J.; XU, G. Simultaneous voltammetric determination of dihydroxybenzene isomers at single-walled carbon nanohorn modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 198, 388-394, 2014.

ZHUANG, X. M.; WANG, D. L.; LIN, Y. Q.; YANG, L. F.; YU, P.; JIANG, W.; MAO, L. Q. Strong Interaction between Imidazolium-Based Polycationic Polymer and Ferricyanide: Toward Redox Potential Regulation for Selective In Vivo Electrochemical Measurements. **Analytical Chemistry**, 84, 1900-1906, 2012.