

PAOLA ZIMMERMANN CROCOMO

**PREPARO DE ELETRODOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS
DE PRATA E SILSESQUIOXANO APLICADOS À
DETERMINAÇÃO DE ISÔMEROS DE NITROFENOL**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dra. Cristiane Luisa Jost

Coorientadora: Prof.^a Dra. Hérica Aparecida Magosso

FLORIANÓPOLIS
2018

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

Crocomo, Paola Zimmermann

Preparo de eletrodos à base de nanopartículas de prata e silsesquioxano aplicados à determinação de isômeros de nitrofenol / Paola Zimmermann Crocomo ; orientadora, Cristiane Luisa Jost, coorientadora, Hérica Aparecida Magosso, 2018.

121 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2018.

Inclui referências.

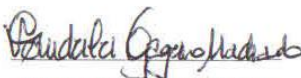
1. Química. 2. silsesquioxano. 3. nanopartículas de prata. 4. eletrodo modificado. 5. nitrofenol. I. Jost, Cristiane Luisa. II. Magosso, Hérica Aparecida. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Paola Zimmermann Crocomó

**PREPARO DE ELETRODOS À BASE DE NANOPARTÍCULAS DE PRATA E
SILSESQUIOXANO APLICADOS À DETERMINAÇÃO DE ISOMEROS DE
NITROFENOL**

Esta dissertação foi julgada e aprovada para a obtenção do título de Mestre em Química
no Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 19 de fevereiro de 2018.



Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

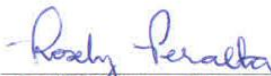
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA



Profª. Drª. Cristiane Luisa Jost

(Orientadora)



Profª. Drª. Rosely Aparecida Peralta
(DQ/UFSC)



Profª. IDrª. Daniela Brondani
(DQ/UFSC-Campus Blumenau)

*Dedico esta dissertação a memória de
minha vó, dona Immaculada e minha
querida amiga Carina de Quadros.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a minha família, principalmente meus pais Paulo Crocomo e Leila Zimmermann pelo suporte emocional e por sempre estarem ao meu lado. Amo vocês.

Às minhas orientadoras, Prof^a. Hérica Magosso e Prof^a. Cristiane Jost, por terem confiado em meu trabalho me acolhido em momentos de necessidade.

Aos colegas de trabalho nos laboratórios do LCL, LabEqS e GEPEEA, que de alguma forma contribuíram para o meu trabalho e aprendizado pessoal.

Em especial, a Marília Reginato, irmã de convivência e de alma, pela ajuda em todos os apertos e sufocos, mas por compartilhar todas as alegrias também.

Ao João Paulo Winiarski, por me orientar e ensinar, além de ser o melhor companheiro para todos os momentos.

Ao meu namorado e companheiro de dia-a-dia, Vinícius Port, por me cuidar com tanta paciência e afeto e compartilhar esta etapa comigo.

Aos meus amigos amores, Sheila Leite, Flávia Leite, Bruna Gavério, Deonildo Faggion, Edson Santana, Mayara Canonica, Rayane Goularte, Thuany Ferreira pelo carinho e cumplicidade.

A todos os professores do PPGQMC da UFSC, com quem tive a oportunidade de evoluir academicamente.

Aos órgãos de fomento, CNPq e CAPES pelo suporte financeiro.

E a todos que estiveram presentes nesses anos todos de academia.

*A percepção do desconhecido é a mais
fascinante das experiências.
O homem que não tem os olhos abertos
para o misterioso passará pela vida
sem ver nada*

Albert Einstein

RESUMO

Um material híbrido, nitrato de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano ($\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{NO}_3^-$), solúvel em meio aquoso, foi sintetizado. A confirmação da incorporação de grupos piridínicos na estrutura da rede de sílica foi realizada através de titulação potenciométrica, análise termogravimétrica e técnicas espectroscópicas de NMR de ^{13}C e ^{29}Si , FTIR e UV-Vis. O silsesquioxano foi aplicado como agente estabilizante na síntese de nanopartículas de prata, que foram caracterizadas por TEM, DLS, UV-Vis e a estabilização eletroestérica do silsesquioxano foi confirmada por análise de potencial- ζ . Os materiais foram utilizados no preparo de eletrodos de carbono vítreo modificados, denominados GCE/ $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{NO}_3^-$ e GCE/Ag- $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{NO}_3^-$, e foram caracterizados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os eletrodos foram empregados como sensores na detecção de 4-nitrofenol; entretanto, o GCE/Ag- $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{NO}_3^-$ aumentou a atividade eletroquímica em comparação ao eletrodo modificado com o silsesquioxano ou sem modificação. A partir de parâmetros otimizados da voltametria de onda quadrada, foram obtidas curvas de calibração para 4-nitrofenol e 2-nitrofenol, na faixa de 2,75 a 31,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 3,35 a 38,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Para 4-nitrofenol obteve-se o limite de detecção de 0,926 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o limite de quantificação de 2,77 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Já para 2-nitrofenol, os limites de detecção e quantificação foram de 2,18 e 6,38 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O eletrodo modificado com as nanopartículas foi empregado na detecção simultânea de 4 e 2-nitrofenol e aplicado na determinação de 4-nitrofenol em amostras de água de rio. Para testes de recuperação, a recuperação percentual obtida foi de 96% ($n=3$).

Palavras chave: silsesquioxano, nanopartículas de prata, eletrodo modificado, nitrofenol.

ABSTRACT

A hybrid material, 3-n-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane nitrate ($\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$), soluble in aqueous medium, was synthesized. The incorporation of pyridinium groups onto silica matrix was confirmed through potentiometric titration, thermogravimetric analysis and ^{13}C and ^{29}Si NMR, FTIR and UV-Vis spectroscopy techniques. The silsesquioxane was applied as a stabilizer agent in the synthesis of silver nanoparticles, which were characterized by TEM, DLS, UV-Vis and the electrosteric stabilization was confirmed by potential- ζ . The materials were used in the preparation of modified glassy carbon electrodes, denominated GCE/ $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ and GCE/Ag- $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$. The modified electrodes were characterized by cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy and employed as sensors for 4-nitrophenol detection. It was verified that GCE/Ag- $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ enhances the electrochemical activity in comparison with the silsesquioxane electrode and/or the unmodified electrode. From optimized parameters of square wave voltammetry, calibration curves of 4-nitrophenol and 2-nitrophenol were obtained, in the range of 2,75 to 31,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 3,35 to 38,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. For 4-nitrophenol the limit of detection of 0,926 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and the limit of quantification of 2,77 $\mu\text{mol L}^{-1}$ were obtained. For 2-nitrophenol, the limits of detection and quantification were 2,18 and 6,38 $\mu\text{mol L}^{-1}$ respectively. The electrode modified with nanoparticles was employed in the simultaneous detection of 4 and 2-nitrophenol and applied to the determination of 4-nitrophenol in river water samples. For the recovery test the percentage recovery achieved was 96% (n=3).

Key words: silsesquioxane, silver nanoparticles, modified electrode, nitrophenol.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Reações de hidrólise do processo sol-gel com catálise (a) básica, (b) ácida e (c) ataque nucleofílico do ânion fluoreto para obtenção de materiais híbridos.	27
Figura 2	– Reações de condensação em catálise (a) básica e (b) ácida para a formação da rede inorgânica em materiais híbridos à base de sílica utilizando o processo sol-gel (BRINKER, 1990).	29
Figura 3	– Fórmulas estruturais das unidades de repetição encontradas em polissiloxanos.	30
Figura 4	– Tipos de estabilização de nanopartículas, (A) estérica, (B) eletrostática e (C) electroestérica.	33
Figura 5	– Estrutura molecular do (A) paration, (B) paration metílico e (C) 4-nitrofenol.	40
Figura 6	– Esquema da preparação de eletrodos de carbono vítreo modificados.	50
Figura 7	– Espectro de NMR de ^{13}C do xerogel em estado sólido utilizando a técnica CP-MAS.	54
Figura 8	– Espectro de NMR ^{29}Si do xerogel em estado sólido utilizando a técnica CP-MAS.	55
Figura 9	– Análise termogravimétrica do xerogel.	56
Figura 10	– Espectros de FTIR-ATR do xerogel (em preto) e do material $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ (em vermelho).	57
Figura 11	– Espectro de NMR de ^{13}C do material $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ em D_2O , utilizando TMS como referencial interno.	59
Figura 12	– (A) Curva de titulação potenciométrica do material $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ utilizando nitrato de prata e (B) curva de segunda derivada dos dados da titulação.	61
Figura 13	– Espectro de absorção na região de UV-Vis do material $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ solubilizado em água.	62
Figura 14	– Espectro de FTIR do $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ (em vermelho) e do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ (em preto) obtidos em pastilhas de KBr.	63
Figura 15	– Espectros de (A) NMR de ^{13}C do material $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ em D_2O , utilizando TMS como referencial interno, e (B) DEPT135 do NMR de ^{13}C .	64
Figura 16	– Espectro de NMR de ^{29}Si do material $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ em estado sólido utilizando a técnica CP-MAS.	66
Figura 17	– Análise termogravimétrica do $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$.	67
Figura 18	– Colorações da solução do material $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ e da suspensão de $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$.	68
Figura 19	– (A) Imagem de TEM e (B) distribuição do tamanho das AgNP estabilizadas em $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$.	68

Figura 20	– Espectro de absorção de UV-Vis das nanopartículas de prata estabilizadas pelo material Si4Pic+NO3 ⁻ 1 dia (preto) e 90 dias (vermelho) após a síntese.	70
Figura 21	– Curva de correlação para o espalhamento de luz dinâmico de AgNP estabilizadas em Si4Pic+NO3 ⁻ com ajuste exponencial de segunda ordem.	71
Figura 22	– Esquema representativo da estabilização de AgNP utilizando o material Si4Pic+NO3 ⁻ como agente estabilizante (representação fora de escala).	72
Figura 23	– Espectroscopia de impedância eletroquímica para (a) GCE; (b) –GCE/Si4Pic+NO3 ⁻ ; (c) GCE/Ag-Si4Pic+NO3 ⁻ utilizando a sonda K3Fe(CN)6/K4Fe(CN)6 5,0 mmol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹ .	73
Figura 24	– Voltamogramas cíclicos para 174 μmol L ⁻¹ de 4-nitrofenol (pH 7,0), v = 50 mV s ⁻¹ . Eletrodo de carbono vítreo (a) sem modificação; (b) modificado com o Si4Pic+NO3 ⁻ ; (c) modificado com Ag-Si4Pic+NO3 ⁻ .	75
Figura 25	– (A) Voltamogramas cíclicos para o 4-nitrofenol 174 μmol L ⁻¹ sobre o GCE/Ag-Si4Pic+NO3 ⁻ em tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) com variação da velocidade de varredura de 10 – 150 mV s ⁻¹ . (B) gráfico da i _{pr} vs. v ^{1/2} e (C) gráfico de log i _{pr} vs. log v.	77
Figura 26	– Correlação de E _{pr} vs. log v do GCE/Ag-Si4Pic+NO3 ⁻ na presença de 174 μmol L ⁻¹ de 4-nitrofenol.	79
Figura 27	– Voltamogramas lineares para 32 μmol L ⁻¹ de 4-nitrofenol sobre o GCE/Ag-Si4Pic+NO3 ⁻ em tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ em diferentes valores de pH (2-10).	80
Figura 28	– Variação dos potenciais de pico de redução em função do pH do eletrólito.	81
Figura 29	– Mecanismo da reação de redução do 4-nitrofenol na superfície do GCE/Ag-Si4Pic+NO3 ⁻ .	82
Figura 30	– Voltamogramas para o 4-nitrofenol (174 μmol L ⁻¹) sobre a superfície do GCE/Ag-Si4Pic+NO3 ⁻ , em tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7,0) utilizando as técnicas de DPV, LSV e SWV, em diferentes velocidades de varredura: (A) 50 mV s ⁻¹ , (B) 100 mV s ⁻¹ e (C) 200 mV s ⁻¹ .	83
Figura 31	– Voltamogramas de SWV para otimização de parâmetros experimentais, variando a (A) frequência (10 – 100 Hz), mantendo a e ΔEs fixos; (B) amplitude	

- (10 – 100 mV s⁻¹), mantendo f (70 Hz) e ΔEs fixos; e (C) incremento (1 – 10 mV), mantendo f (70 Hz) e a (40 mV) fixos. 85
- Figura 32 – (A) Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de 4-nitrofenol: (a) 2,75; (b) 5,88; (c) 8,79; (d) 11,7; (e) 14,6; (f) 17,4; (g) 20,3; (h) 23,1; (i) 25,9; (j) 28,7; (k) 31,5 μmol L⁻¹, sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). (B) Curva de calibração média (n=5) para o 4-nitrofenol (f = 70 Hz, a = 40 mV e ΔEs = 3 mV). 87
- Figura 33 – Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de 2-nitrofenol: (a) 3,35; (b) 6,68; (c) 9,99; (d) 13,2; (e) 16,5; (f) 19,8; (g) 23,0; (h) 26,2; (i) 29,4; (j) 32,6; (k) 35,8; (l) 38,9 μmol L⁻¹) sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). (B) Curva de calibração para o 2-nitrofenol (f = 70 Hz, a = 40 mV e ΔEs = 3 mV). 91
- Figura 34 – (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o 4-nitrofenol (a) 4,87; (b) 10,6; (c) 15,9; (d) 21,1; (e) 26,2; (f) 31,3; (g) 36,3; (h) 41,7; (i) 46,3; (j) 51,2 μmol L⁻¹ na presença de 2-nitrofenol (16,5 μmol L⁻¹) sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). (B) Curva de calibração para 4-nitrofenol utilizando f = 70 Hz, a = 40 mV e ΔEs = 3 mV. 93
- Figura 35 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o 2-nitrofenol (a) 4,21; (b) 10,9; (c) 1,6,3; (d) 21,6; (e) 26,9; (f) 32,1; (g) 37,3; (h) 42,5; (i) 47,5; (j) 52,6 μmol L⁻¹ na presença de 4-nitrofenol (16,1 μmol L⁻¹) sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). (B) Curva de calibração utilizando f = 70 Hz, a = 40 mV e ΔEs = 3 mV. 95
- Figura 36 – (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o 4-nitrofenol (a) 5,39; (b) 10,6; (c) 15,9; (d) 20,9; (e) 25,9; (f) 30,8; (g) 35,7; (h) 40,4; (i) 45; (j) 49,5 μmol L⁻¹ na presença de 2-nitrofenol (a) 5,54; (b) 10,9; (c) 16,3; (d) 21,5; (e) 26,6; (f) 31,7; (g) 36,6; (h) 41,4; (i) 46,2; (j) 50,9 μmol L⁻¹ sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). (B) Curva de calibração do 4-nitrofenol e (C) curva de calibração do 2-nitrofenol. 97

Figura 37	- (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) ensaio de recuperação para amostra de água de rio na presença de $4,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol.	99
Quadro 1	- Teores máximos de fenóis totais permitidos em água pela CONAMA.	37
Quadro 2	- Reagentes utilizados nos processos de síntese e aplicação.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Atribuições dos deslocamentos químicos do espectro de NMR de ^{13}C do xerogel.	54
Tabela 2	– Atribuições das bandas do espectro de FTIR-ATR do xerogel e do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$.	58
Tabela 3	– Atribuições dos deslocamentos químicos do espectro de NMR de ^{13}C do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$.	60
Tabela 4	– Atribuições dos deslocamentos químicos do espectro de NMR de ^{13}C do $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$.	65
Tabela 5	– Otimização dos parâmetros experimentais para o 4-nitrofenol.	86
Tabela 6	– Parâmetros analíticos da curva de calibração para 4-nitrofenol.	88
Tabela 7	– Comparação do desempenho do GCE/ $\text{AgSi4Pic}^+\text{NO}_3^-$ com outros eletrodos modificados.	89
Tabela 8	– Parâmetros analíticos da curva de calibração para 2-nitrofenol.	92
Tabela 9	– Parâmetros analíticos da curva de calibração para 4-nitrofenol na presença de uma concentração fixa de 2-nitrofenol ($16,5 \mu\text{mol L}^{-1}$).	94
Tabela 10	– Parâmetros analíticos da curva de calibração para 2-nitrofenol na presença de uma concentração fixa de 4-nitrofenol ($16,1 \mu\text{mol L}^{-1}$).	96
Tabela 11	– Parâmetros analíticos das curvas de calibração obtidas na detecção simultânea de 4-nitrofenol e 2-nitrofenol.	98
Tabela 12	– Ensaio de recuperação para 4-nitrofenol em amostras de água de rio ($n=3$).	100

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- AgNP** – nanopartículas de prata
- Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻** – nanopartículas de prata estabilizadas em nitrato de 3-*n*-propil(4-metil-piridínio) silsesquioxano
- AuNP** – nanopartículas de ouro
- CONAMA** – Conselho Nacional do Meio Ambiente
- CME** – eletrodo quimicamente modificado (do inglês, *chemically modified electrode*)
- CPE** – eletrodo de pasta de carbono (do inglês, *carbon paste electrode*)
- CP-MAS** – polarização cruzada e rotação do ângulo mágico (do inglês, *cross polarized magic angle spinning*)
- CPTMS** – 3-*n*-cloropropiltrimetoxisilano
- CV** – voltametria cíclica (do inglês, *cyclic voltammetry*)
- DABCO** – 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]ctano
- DEPT** – Intensificação sem distorção por transferência de polarização (do inglês, *distortionless enhancement by polarization transfer*)
- DH** – diâmetro hidrodinâmico
- DLS** – espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *dynamic light scattering*)
- DPV** – voltametria de pulso diferencial (do inglês, *differential pulse voltammetry*)
- EIS** – espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy*)
- EPA** – Agência de Proteção do Meio Ambiente (do inglês, *Environmental Protection Agency*)
- FTIR** – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *fourier-transform infrared spectroscopy*)
- FTIR-ATR** – análises de espectroscopia de FTIR com reflectância total atenuada (do inglês, *attenuated total reflectance*)
- GCE** – eletrodo de carbono vítreo (do inglês, *glassy carbon electrode*)
- GCE/Si4Pic⁺NO₃⁻** – eletrodo de carbono vítreo modificado com nitrato de 3-*n*-propil(4-metil-piridínio) silsesquioxano
- GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻** – eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de prata estabilizadas em nitrato de 3-*n*-propil(4-metil-piridínio) silsesquioxano
- ipc** – corrente de pico catódico
- lBL** – camada por camada (do inglês, *Layer-by-Layer*)
- LOD** – limite de detecção (do inglês, *limit of detection*)
- LOQ** – limite de quantificação (do inglês, *limit of quantification*)
- LSV** – voltametria linear (do inglês, *linear sweep voltammetry*)

MMA – Ministério do Meio Ambiente
NMR – ressonância magnética nuclear (do inglês, *nuclear magnetic resonance*)
OCAPS – octa(3-cloroamônio-propil)silsesquioxano
POSS – poliedro oligomérico silsesquioxano (do inglês, *Polyhedral Olygomeriic Silsesquioxane*)
PtNP – nanopartículas de platina
PVA – álcool polivinílico
PVS – ácido poli(vinilsulfônico) (do inglês, *poly(vinylsulfonic acid)*)
Salen – complexo de níquel com ligantes do tipo N,N'-bisetileno (salicilimina)
SCE – eletrodo de calomelano saturado (do inglês, *saturated calomel electrode*)
Si4-Pic⁺Cl⁻ – cloreto de 3-*n*-propil(4-metil-piridínio) silsesquioxano
Si4-Pic⁺NO₃⁻ – nitrato de 3-*n*-propil(4-metil-piridínio) silsesquioxano
SiPy⁺Cl⁻ – cloreto 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano
SPR – ressonância de plasmon de superfície (do inglês, *surface plasmon resonance*)
SWV – voltametria de onda quadrada (do inglês, *square wave voltammetry*)
TEM – microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electronic microscopy*)
TEOS – Tetraetilortosilicato
TGA – análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetric analysis*)

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	27
2.1	<i>Materiais híbridos orgânico-inorgânicos</i>	27
2.2	<i>Método sol-gel</i>	28
2.3	<i>Silsesquioxanos</i>	31
2.4	<i>Nanopartículas metálicas</i>	33
2.5	<i>Silsesquioxanos como estabilizantes de nanopartículas metálicas</i> 36	
2.6	<i>Eletrodos quimicamente modificados</i>	37
2.7	<i>Detecção de composto nitroaromáticos</i>	38
3	OBJETIVOS	45
3.1	<i>Objetivo Geral</i>	45
3.2	<i>Objetivos Específicos</i>	45
4	MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1	<i>Reagentes, solventes e soluções</i>	47
4.2	<i>Materiais e equipamentos</i>	48
4.3	<i>Procedimentos experimentais</i>	49
4.3.1	<i>Síntese do xerogel</i>	49
4.3.2	<i>Síntese e caracterização do Si4Pic⁺Cl⁻</i>	50
4.3.3	<i>Síntese e caracterização do Si4Pic⁺NO₃⁻</i>	51
4.3.4	<i>Síntese e caracterização de AgNP estabilizadas em Si4Pic⁺NO₃⁻</i>	51
4.3.5	<i>Preparação de eletrodos de carbono vítreo modificados com Si4Pic⁺NO₃⁻ e Ag- Si4Pic⁺NO₃⁻</i>	52
4.3.6	<i>Eletroquímica dos nitrofenóis no GCE/Si4Pic⁺NO₃⁻ e GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻d</i>	52
4.3.7	<i>Detecção simultânea de isômeros de nitrofenol e determinação de 4-nitrofenol em amostras reais</i>	53
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	55
5.1	<i>Síntese e caracterização do cloreto e nitrato de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano</i>	55

5.2	<i>Síntese de nanopartículas de prata estabilizadas por Si4Pic⁺NO₃⁻</i>	69
5.3	<i>Preparação dos eletrodos modificados com Si4Pic⁺NO₃⁻ e Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻</i>	74
5.3.1	<i>Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados</i>	74
5.4	<i>Comportamento eletroquímico do 4-nitrofenol sobre a superfície dos eletrodos</i>	76
5.4.1	<i>Influência da velocidade de varredura</i>	77
5.4.2	<i>Efeito de pH</i>	82
5.4.3	<i>Seleção da técnica voltamétrica e otimização dos parâmetros experimentais</i>	84
5.4.4	<i>Curva de calibração do 4-nitrofenol</i>	88
5.4.5	<i>Curva de calibração do 4-nitrofenol</i>	92
5.4.6	<i>Deteção analítica simultânea de 4-nitrofenol e 2-nitrofenol</i> 94	
5.4.7	<i>Determinação de 4-nitrofenol em amostras reais</i>	101
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	103
	PERSPECTIVAS	105
7	REFERÊNCIAS	107

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, houve um aumento na preocupação pela saúde dos seres vivos e pela preservação ambiental, a qual influenciou no aumento da intensidade de pesquisas dos efeitos causados pela exposição a compostos tóxicos que são comumente encontrados em efluentes, bem como também levou à uma grande busca pela redução de uso de agentes tóxicos e da geração de resíduos. O uso exacerbado de agrotóxicos ainda ocorre, mas cada vez mais busca-se a utilização de compostos menos prejudiciais ao meio ambiente e a saúde humana, além dos órgãos fiscalizadores estarem cada vez mais atuantes.

Entre os poluentes mais estudados, encontram-se os compostos nitrofenólicos, que são provenientes de indústrias de explosivos, tintas, agrotóxicos, entre outros. O Paration, um pesticida utilizado em plantações de algodão, arroz e árvores frutíferas, já é proibido no Brasil desde 2015, mas o seu uso exagerado no passado ainda pode deixar rastros no meio ambiente, como o seu metabólico 4-nitrofenol, que é facilmente adsorvido no solo e em plantas e apresenta um alto grau de toxicidade. Acredita-se, também, que pode ocorrer a utilização do pesticida em regiões próximas à fronteira com países onde não houve a proibição.

Portanto, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos mais sensíveis e seletivos, que sejam capazes de permitir a quantificação de menores concentrações de contaminantes. Neste sentido, este trabalho tem em vista a preparação de eletrodos de carbono vítreo modificados para a determinação de 4-nitrofenol.

Sabe-se que as nanopartículas de prata são excelentes catalisadores das reações de redução de compostos nitrofenólicos e também apresentam propriedades condutoras que são interessantes na área de eletroquímica. Entretanto, para que as nanopartículas possam ser sintetizadas, é necessário o uso de um agente estabilizante.

Polímeros silsesquioxanos iônicos são frequentemente utilizados na estabilização de nanopartículas, devido à presença de cargas em sua estrutura. Em vista disso, um silsesquioxano iônico, solúvel em meio aquoso, foi sintetizado e utilizado na estabilização de nanopartículas de prata, e o material final foi utilizado na modificação dos eletrodos de carbono vítreo, aplicados à determinação de 4-nitrofenol.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos*

Um material híbrido consiste em um cruzamento de propriedades de componentes orgânicos e inorgânicos, resultando em materiais com uma vasta gama de comportamentos abrangendo diversas propriedades mecânicas, químicas e ópticas, provenientes do controle do tamanho e estrutura dos domínios orgânicos e inorgânicos, que permitem a formação de novas morfologias (SHARP, 1998).

Novos avanços tecnológicos geram uma grande demanda por materiais com novas propriedades. Neste contexto, encontra-se a necessidade de desenvolver novos compostos com potencial de fornecer combinações únicas que não podem ser alcançadas por materiais convencionais, realizando a combinação de propriedades que refletem a estabilidade térmica e química dos materiais cerâmicos com a processabilidade e flexibilidade dos compostos orgânicos (JOSÉ; PRADO, 2005).

Esses materiais têm sido utilizados na obtenção de sensores químicos (CANEVARI et al., 2013), componentes ópticos (MARTINEZ-MÁÑEZ et al., 2011), biomateriais (ZIMA, 2018), catalisadores (TARASIUK et al., 2016), revestimentos de superfícies (LESTARI et al., 2018), membranas artificiais (REDONDO et al., 2001), células solares (ANTONI et al., 2018) adsorventes (ARENAS, 2007) e em aplicações cromatográficas (CORAZZA et al., 2017).

A partir da comparação da força da interação entre o componente orgânico e a matriz inorgânica, os materiais híbridos podem ser subdivididos nas classes:

Classe I: quando o material apresenta o componente orgânico adsorvido à rede inorgânica por forças intermoleculares do tipo van der Waals, ligações de hidrogênio ou interações eletrostáticas;

Classe II: quando os grupos orgânicos estão ligados diretamente ao silício, em uma ligação Si – C não hidrolisável, por meio de uma ligação covalente ou iônico-covalente. Esta classe apresenta maior estabilidade térmica quando comparada aos híbridos de classe I.

Classe III: proveniente da combinação dos tipos de interação das classes I e II (JOSÉ, 2005; UNTERLASS, 2016).

Os materiais híbridos a base de sílica são os mais estudados e aplicados tecnologicamente (BENVENUTTI et al., 2009), devido à

importância da processabilidade e estabilidade da ligação Si–C durante a formação da rede de sílica, permitindo a formação de estruturas inorgânicas modificadas com grupos orgânicos (KICKELBICK, 2007).

Sílicas funcionalizadas com grupos orgânicos podem ser obtidas de duas maneiras, pelo método de enxerto e pelo processo sol-gel. Nas reações de enxerto, a incorporação de grupos orgânicos ocorre pela imobilização de componentes diretamente na superfície da rede de sílica. No método sol-gel de síntese, ocorre a formação de uma rede polimérica inorgânica através de reações de gelificação a baixas temperaturas. (BENVENUTTI et al., 2009). As duas metodologias levam à formação de materiais com diferentes características morfológicas. Pelo método de enxerto, obtém-se compostos com estruturas mais definidas e termicamente mais estáveis. Entretanto, a etapa de condensação do processo sol-gel oferece materiais com distribuição mais homogênea dos grupos orgânicos (GADENNE et al., 2006). Desta forma, pode ser escolhido o processo de síntese dependendo das características desejadas para determinada aplicação do material.

2.2 *Método sol-gel*

Sol é definido como um sistema coloidal fluido em que há dispersão de pequenas partículas sólidas estáveis em um líquido. E o termo gel é usado para definir uma rede coloidal não fluida ou rede polimérica que imobiliza a fase líquido em seus interstícios (IUPAC, 2014). Assim, o processo sol-gel é caracterizado por uma rota sintética onde ocorre a formação uma rede em uma solução, através da transição de um sistema sol para um sistema gel (ALFAYA; KUBOTA, 2002).

O processo sol-gel foi desenvolvido na década de 1930, utilizando alcóxidos de silício como precursores. Inicialmente este método foi utilizado para a preparação de materiais inorgânicos, como cerâmicas e vidros e atualmente, é o método mais utilizado na preparação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos (JOSÉ; PRADO 2005).

Neste método, inicialmente, as reações de gelificação levam à formação de oligômeros, polímeros e compostos cíclicos, resultando em um sistema coloidal definido como sol. Subsequentemente, as partículas sólidas do sol sofrem reações de reticulação, formando o estado gel, que apresenta uma rede tridimensional conectando as unidades de dimensões coloidais (KICKELBICK, 2007; BENVENUTTI, 2009).

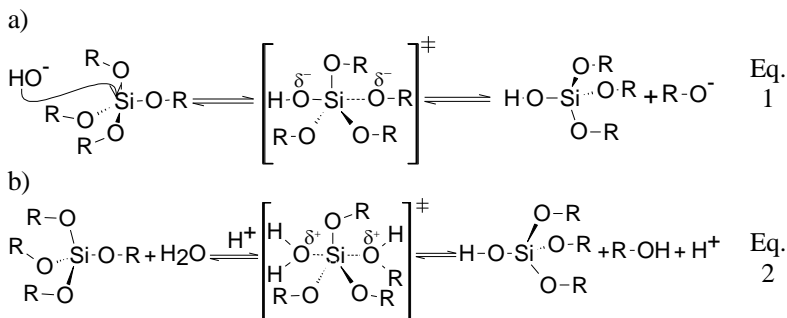
Na formação destes materiais reticulados, o fato de pequenas moléculas serem utilizadas como precursoras implica em diversas

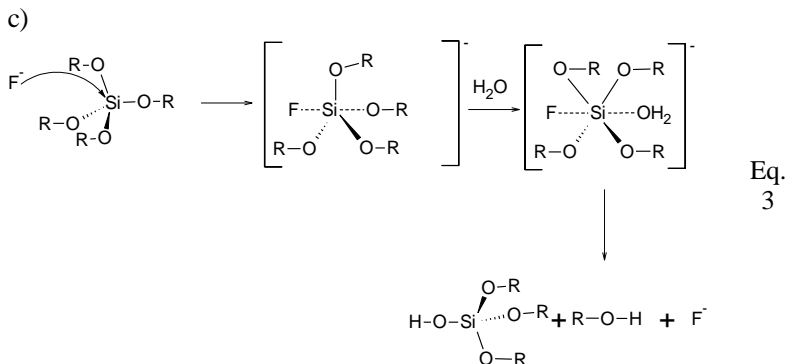
vantagens, como por exemplo um alto controle da pureza e da composição dos materiais finais e o uso de uma química que se baseia na utilização de solvente, a qual oferece vantagens no processamento dos materiais desenvolvidos (KICKELBICK, 2007).

As sínteses realizadas pelo processo sol-gel são acompanhadas por reações de hidrólise e policondensação que ocorrem via substituição nucleofílica no átomo de silício. E o que torna este método predominante na formação de materiais híbridos é a facilidade de incorporar uma vasta variedade de grupos orgânicos em silanos organicamente modificados. Normalmente são usados como precursores compostos R_4-nSiX_n ($n= 1-4$, $X= OR' / \text{halogênio}$), nos quais a ligação $Si-X$ é lábil frente a reações de hidrólise, formando silanóis ($Si-OH$) instáveis, que condensam formando ligações $Si-O-Si$ (KICKELBICK, 2007; ALFAYA; KUBOTA, 2002).

Como os alcóxidos de silício possuem baixa reatividade frente às reações de gelificação, comumente são adicionados catalisadores que geralmente são classificados em ácidos e básicos. Outro catalisador bastante empregado é o ânion fluoreto, que pode ser utilizado tanto em meio ácido ou básico e tem se mostrado como o catalisador mais eficiente para o processo de gelificação de híbridos à base de sílica. O fluoreto é comumente utilizado na forma de HF , pois se for utilizado na sua forma salina, como NaF , o cátion metálico (Na^+) interage eletrostaticamente com os grupos alcóxidos, impossibilitando que ocorra o processo de policondensação (PAVAN et al., 2003). Na Figura 1, estão representadas as reações catalisadas por ácido, base ou fluoreto.

Figura 1. Reações de hidrólise do processo sol-gel com catálise (a) básica, (b) ácida e (c) ataque nucleofílico do ânion fluoreto para obtenção de materiais híbridos.





O pH não só desempenha um papel importante no mecanismo, como também na microestrutura do material final. Quando realizadas reações catalisadas por ácidos, é formada uma estrutura de rede nas primeiras etapas da reação, levando posteriormente à condensação de pequenos aglomerados. Já nas reações catalisadas por bases, há a formação de partículas de sol altamente reticuladas já nas primeiras etapas. Isto pode resultar em variações na homogeneidade dos materiais híbridos finais (KICKELBICK, 2007).

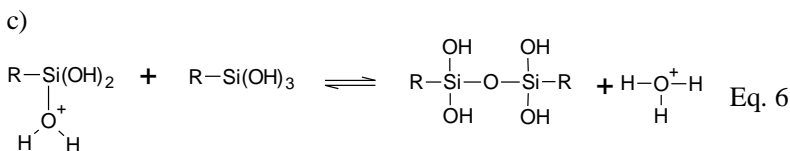
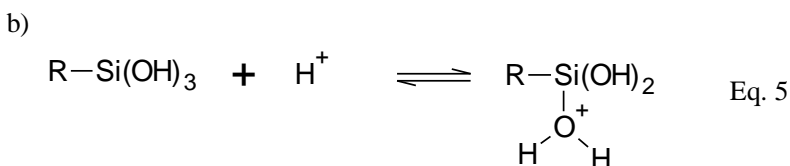
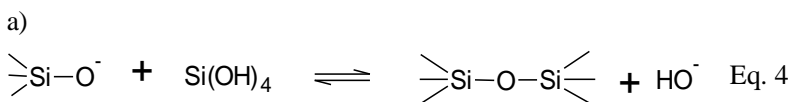
Na gelificação em meio ácido, ocorre o ataque do ácido ao oxigênio ligado ao silício, Si-OH ou Si-OR, retirando densidade eletrônica do silício, conseqüentemente, facilitando o ataque nucleofílico de grupos H₂O no átomo de silício, no caso em reações hidrólise, ou de grupos Si-OH na condensação. O ataque ácido se dará, preferencialmente, ao oxigênio do alcóxido, fazendo com que a reação ocorra entre grupos silanóis localizados no final das cadeias poliméricas, onde os alcóxidos são mais abundantes. Forma-se, portanto, um gel de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, que, após a secagem, dão origem a uma matriz compacta com baixo volume de poros e com diâmetro, geralmente, menor que 2 nm, sendo então classificados como microporos (BRINKER; SCHERER, 1990).

Se a reação de gelificação for realizada em meio básico, o ataque se dará no silício mais ácido que é também o mais reticulado, ocorrendo a condensação de oligômeros altamente ramificados que levam a géis particulados resultando em xerogéis com maior porosidade, com diâmetro de poros entre 2 e 50 nm, chamados mesoporos (BENVENUTTI, 2009).

O mecanismo mais aceito para as reações de condensação, utilizando a catálise básica, é o ataque de um silanol desprotonado, que atua como nucleófilo da reação, em um silicato neutro. A acidez de um

silanol depende dos outros substituintes no átomo de silício. Quando espécies básicas, tais como -OR e -OH, são substituídos por OSi, a reduzida densidade eletrônica no silício aumenta a acidez dos silanóis remanescentes. Na condensação em condições ácidas, ocorre a protonação do silanol, tornando o silício mais eletrofílico e, por isso, mais suscetível ao ataque nucleofílico. As equações da Figura 2 mostram as etapas envolvidas (BRINKER, 1990; WALCARIUS, 2009).

Figura 2. Reações de condensação em catálise (a) básica e (b) ácida para a formação da rede inorgânica em materiais híbridos à base de sílica utilizando o processo sol-gel (BRINKER, 1990).



2.3 Silsesquioxanos

Hidretos saturados de silício-oxigênio, com ou sem cadeias ramificadas, onde os átomos de Si e O se encontram de maneira alternada, são chamados siloxanos. Nesta classificação estão incluídos derivados que apresentam ligação Si-R (IUPAC, 2014), como por exemplo os silsesquioxanos, que possuem estruturas com fórmula empírica $\text{RSiO}_{3/2}$, onde R representa um átomo de hidrogênio ou qualquer grupo funcional orgânico, e cada átomo de silício está ligado a três átomos de oxigênio (BENVENUTTI et al., 2009). As unidades que podem ser encontradas em polissiloxanos estão representadas na Figura 3.

Figura 3. Fórmulas estruturais das unidades de repetição encontradas em polissiloxanos.

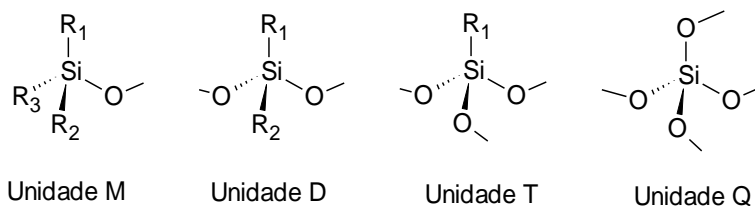


Imagem adaptada de JOSÉ; PRADO, 2005.

As unidades estruturais mostradas na Figura 3 podem ser diferenciadas por espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{29}Si (do inglês, *nuclear magnetic resonance*, NMR), possibilitando a caracterização do ambiente de ligação dos átomos de silício. Os grupos orgânicos (R), que podem ser encontrados nas unidades M, D e T, estão ligados covalentemente aos átomos de silício, por meio de ligações Si-C e podem variar em comprimento, rigidez, geometria e funcionalidade, proporcionando que a porosidade, estabilidade térmica, índice de refração, resistência química, hidrofobicidade e constante dielétrica do material sejam modulados de acordo com o produto desejado (SHEA; LOY, 2001).

Os silsesquioxanos podem ser encontrados em diversas estruturas, tais como: i) aleatória, onde os oligômeros não exibem arranjos ordenados; ii) bidimensional, apresentando arranjos em forma de escada ou em camadas; iii) tridimensionais, altamente ordenados, conhecidos também como POSS (do inglês, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*) (UNNO; SUTO; MATSUMOTO, 2002).

Scott estudou o comportamento de siloxanos poliméricos de cadeia ramificada, obtidos a partir da co-hidrólise do dimetildiclorossilano com metiltriclorossilano, os quais sofrem rearranjo térmico formando siloxanos metílicos de baixa massa molar. Assim, o primeiro silsesquioxano oligomérico $(\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2})_n$, foi isolado a partir dos produtos de tal rearranjo térmico (SCOTT, 1946).

Magosso et al. sintetizaram o polímero de troca iônica cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano ($\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$) utilizando o método sol-gel de síntese, a partir da reação de tetraetilortossilicato (TEOS) com 3-n-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS). O material, de estrutura aleatória, mostrou-se insolúvel em solventes de alta constante

dielétrica e foi utilizado na adsorção de íons metálicos de Zn, Cd e Hg em soluções aquosas (MAGOSSO et al., 2006).

Zhang et al. sintetizaram um material híbrido contendo o POSS octa(3-cloroamônio-propil)silsesquioxano (OCAPS) e álcool polivinílico (PVA) através do método de mistura física em solução. O material apresentou transparência óptica e solubilidade em água e possui estrutura tridimensional do tipo gaiola. Resultados espectroscópicos indicaram a formação de ligações de hidrogênio entre OCAPS e PVA, e sugerem que o OCAPS atua como plastificante na matriz de PVA, diminuindo a resistência à tração e aumentando a resistência à ruptura quando a força mecânica é aplicada sob o material (ZHANG et al., 2010).

Uma vez que silsesquioxanos são compostos oligoméricos resultantes da policondensação de organossilanos, quando se utilizam esses compostos iônicos, a gelificação parcial leva a formação de silsesquioxanos carregados, os quais podem apresentar solubilidade em solventes de alta constante dielétrica, como água e etanol (GUSHIKEM; BENVENUTTI; KHOLIN, 2008), característica útil à estabilização de nanopartículas.

2.4 *Nanopartículas metálicas*

Metais nanoestruturados consistem em partículas isoladas de tamanho entre 1 e 100 nm (IUPAC, 2014) que apresentam diversas utilidades na medicina, como agentes antibacterianos (SCHEID et al., 2014), em terapias de câncer (HE et al., 2017) e na tecnologia, em células solares (JOSHI et al., 2017) e catalisadores (ELIAS et al., 2014), por exemplo.

Algumas das vantagens da utilização de materiais nanoparticulados se dá por possuírem uma forte correlação entre seu tamanho, formato e estrutura com propriedades ópticas, condutividade elétrica e área superficial, as quais diferem dos materiais que lhe dão origem (SUN; XIA, 2002; SCHMID, 2008).

A rota sintética para a formação de nanopartículas metálicas tem uma grande influência em seu tamanho, forma e propriedades ópticas. Geralmente, nanopartículas metálicas podem ser preparadas tanto por métodos físicos (top down), quanto por métodos químicos (bottom up). No entanto, a abordagem química, como a redução metálica, é o método mais amplamente utilizado. Podem ser utilizados diversos tipos de redutores, como: borohidreto de sódio (ELIAS et al., 2014), hidrogênio

(H₂) (FU et al., 2002), citrato de sódio (DONG et al., 2009) e dióxido de carbono (CO₂) (OHDE et al., 2002), entre outros.

Em virtude de seu tamanho reduzido, as nanopartículas possuem área superficial muito maior que sua massa, fazendo com que o sistema possua excessiva energia superficial quando comparado a energia de rede, tornando as nanopartículas termodinamicamente instáveis. Portanto, as nanopartículas metálicas tendem a se aglomerar com o tempo ou com o aumento da temperatura (BÖNNEMANN; NAGABHUSHANA, 2008). Além de que se as sínteses forem realizadas sem agentes que sejam capazes de controlar o crescimento das nanopartículas, elas se formarão em alto nível de aglomeração, ampla distribuição de tamanhos e formas irregulares (FIEVET et al., 1989; DUCAMP-SANGUESA et al., 1992).

A fim de prevenir o processo de aglomeração, faz-se necessária a adição de estabilizantes na síntese de nanopartículas. A síntese por diferentes métodos de redução é realizada, frequentemente, na presença de estabilizantes, de modo a prevenir a aglomeração indesejada. A adição de estabilizantes, tais como polímeros, líquidos iônicos ou surfactantes, tem resultado em um meio eficiente de evitar o processo de aglomeração de nanopartículas (DUPONT, 2011; SEOUDI; SAID, 2011; ELIAS et al., 2014).

Dentre os diversos tipos de estabilização, os que se destacam são:

(i)Estérica: ocorre na presença de macromoléculas orgânicas ou polímeros volumosos adsorvidos na superfície da nanopartículas;

(ii)Eletrostática: resultante da repulsão coulômbica de uma dupla camada de ânions e cátions que interagem com a superfície da nanopartículas;

(iii)Eletroestérica: ao que se refere à combinação das outras duas formas de estabilização citadas acima, sendo utilizados como por exemplo, polímeros que possuam cargas em sua estrutura (BÖNNEMANN; NAGABHUSHANA, 2008)

A Figura 4 retrata os três tipos de estabilização de nanopartículas.

Figura 4. Tipos de estabilização de nanopartículas, (A) estérica, (B) eletrostática e (C) electroestérica.

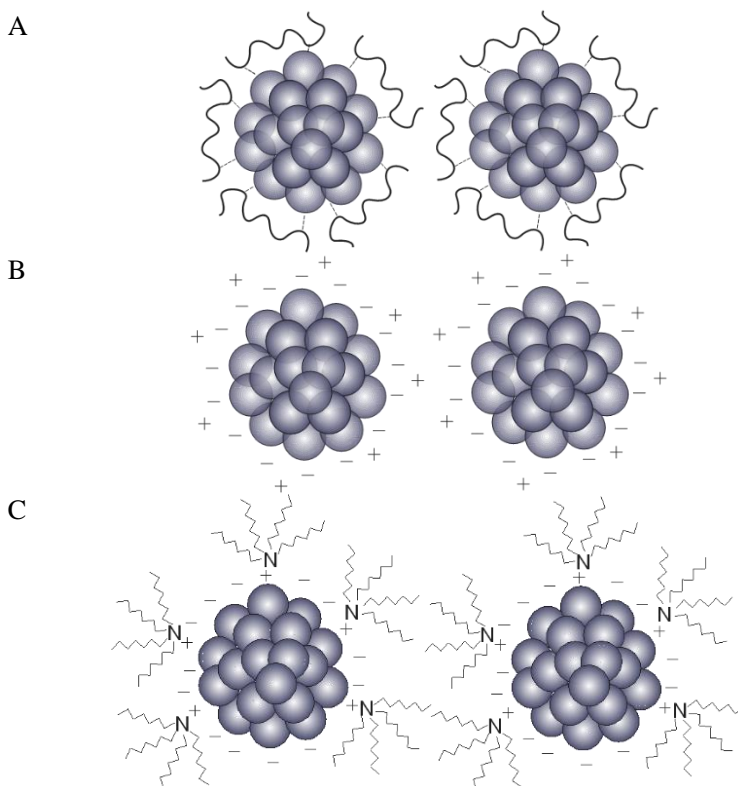


Figura adaptada de BÖNNEMANN; NAGABHUSHANA, 2008.

Outra característica importante que algumas nanopartículas apresentam, é chamada de ressonância plasmônica de superfície (do inglês, *Surface Plasmon Resonance*, SPR), a qual ocorre no espectro na região do ultravioleta-visível, e se origina da interação do campo elétrico oscilante da luz com os elétrons de condução do metal (SCHMID, 2008).

As características espectrais das bandas SPR são determinadas pelo tamanho, forma e o tipo de metal nanoparticulado, fazendo com que seja possível a caracterização de nanopartículas através de espectrometria de absorção molecular nas regiões Ultravioleta e Visível (UV-Vis) (TRAN; NGUYEN, 2011; ZHENG et al., 2016).

Neste trabalho, utilizaram-se nanopartículas de prata (AgNP). A prata foi escolhida por seu baixo custo e sua extensa utilização como catalisador de reações de redução de compostos nitroaromáticos (PRADHAN et al., 2002; ZHOU et al., 2008; MIKAMI et al., 2010; ELIAS et al., 2014; WEN et al., 2014; VISWANATHAN; RAMARAJ, 2016).

2.5 *Silsesquioxanos como estabilizantes de nanopartículas metálicas*

Materiais de sílica se mostram suportes adequados para nanopartículas metálicas, por apresentarem características próprias, tais como rigidez mecânica, inércia química, estabilidade térmica, transparência óptica, entre outros (NUNES et al., 2012).

A exemplificar Winiarski et al. sintetizaram e o silsesquioxano $\text{Si}_4\text{-Pic}^+\text{Cl}^-$ na forma solúvel em meios aquosos, o qual serviu como estabilizante de nanopartículas de ouro (AuNP) para a modificação de eletrodos de pasta de carbono (CPE, do inglês, *carbon paste electrode*), utilizados na detecção de sulfitos em amostras de vinho e água de coco. O material apresentou a capacidade de estabilizar as nanopartículas de maneira estérica e eletrostática (WINIARSKI et al., 2017).

Schneid et al. (2014) sintetizaram um silsesquioxano iônico em ponte utilizando CPTMS e o ligante orgânico 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano (DABCO). O material formado apresentou estrutura aleatória e devido a presença de cargas, o material exibiu solubilidade em água. O silsesquioxano foi utilizado na estabilização de nanopartículas de prata e foi empregado como agente bactericida.

Santos et al. utilizaram o cloreto 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy^+Cl^-) como nanoreator e como matriz para a síntese de nanopartículas de platina (PtNP). O material exibiu excelentes propriedades na formação de filmes finos preparados pelo método LbL (do inglês, *layer-by-layer*) formados na superfície de um substrato de vidro revestido com óxido de estanho dopado com flúor. Estes filmes foram alternados com o poliânion PVS (do inglês, *poly(vinylsulfonic acid)*) e foram testados na determinação de dopamina na presença de ácido ascórbico.

Visto a utilização de materiais do tipo silsesquioxano na literatura com variadas aplicações, tem-se interesse na aplicação promissora em eletroquímica e eletroanalítica (MAGOSSO; LUZ; GUSHIKEM, 2010; ARGUELLO et al., 2011; SILVA et al., 2013).

2.6 Eletrodos quimicamente modificados

Um eletrodo quimicamente modificado (CME, do inglês, *chemically modified electrode*) resulta da imobilização de um agente modificador na superfície do eletrodo obtida a partir de reações químicas, quimissorção, formação de composto ou revestimento de polímero. Essa imobilização tem como intuito a melhora na resposta eletroquímica e analítica, uma vez que são transferidas as propriedades físico-químicas do agente modificador para a superfície do eletrodo, conduzindo o comportamento da interface eletrodo/solução (SOUZA, 1997).

O principal objetivo na modificação de eletrodos está em proporcionar ou melhorar propriedades eletroquímicas que não seriam possíveis em eletrodos convencionais, como o aumento da sensibilidade para determinados analitos devido à incorporação de grupos funcionais, e o aumento da eficiência electrocatalítica devido ao uso de materiais com grande área superficial, que permite uma maior sensibilidade (SAJID et al., 2016).

Em geral, o aumento da sensibilidade ocorre devido à pré-concentração do analito ou por electrocatálise, sendo que a aplicação de qualquer destes princípios eventualmente pode resultar também no aumento da seletividade. Pode haver um aumento ainda maior do que com o emprego de membranas poliméricas, que são capazes de bloquear o acesso de espécies interferentes à superfície do eletrodo (MURRAY, 1987; SOUZA, 1997;).

A electrocatálise tem como objetivo reduzir a energia de ativação da reação. Neste caso, se trata de uma reação envolvendo transferência de elétrons, fazendo com que o sistema redox seja capaz de realizar a troca de elétrons mais rapidamente. Desta maneira, o aumento da seletividade ocorre devido a possibilidade de aplicação de potenciais de operação mais baixos quando comparados com eletrodos sem modificação (SOUZA, 1997; ŠVANCARA et al., 2009).

A modificação química de eletrodos pode ser obtida por diferentes métodos, tais como: (i) agregando moléculas na superfície dos eletrodos, por adsorção, ligação covalente ou monocamadas auto-organizadas; (ii) imobilizando filmes de camadas multimoleculares, na sua maioria polímeros e (iii) projetando microestruturas e camadas heterogêneas e espacialmente definidas na superfície ou na estrutura do eletrodo (WALCARIUS, 2001).

A escolha do material modificador é um aspecto importante, uma vez que o material deve apresentar características eletroquímicas

apropriadas e também deve ser adequado para o método de modificação desejado (PEREIRA et al., 2002).

Vereshchagin et al. investigaram a natureza da interação entre aminas aromáticas e eletrodos modificados com complexos de níquel com ligantes do tipo N,N'-bisetileno (salicilimina) (salen). A interação pode ocorrer de diferentes maneiras, dependendo do ligante e da estrutura do analito. A polarização do ligante proporciona curvas voltamétricas singulares para aminas específicas, possibilitando o desenvolvimento de dispositivos para identificação de aminas em solução. Os eletrodos modificados atuam como catalisadores da transferência de elétrons na oxidação, e são aplicáveis na quantificação de aminas (VERESHCHAGIN et al., 2016).

Os silsesquioxanos apresentam características químicas e físico-químicas que podem ser exploradas na modificação da superfície de eletrodos. A versatilidade de produtos do método sol-gel oferece vantagens na utilização na área de eletroquímica (WALCARIUS, 2001).

Menezes et al. (2012) obtiveram a modificação de CPEs através da formação de filmes finos de AuNP, estabilizadas em silsesquioxanos iônicos, imobilizados em matriz de sílica revestida com óxido de alumínio. Os eletrodos modificados foram utilizados na eletrooxidação de nitrito (NO_2^-) utilizando voltametria cíclica (CV, do inglês, *cyclic voltammetry*) e voltametria de pulso diferencial (DPV, do inglês, *differential pulse voltammetry*). A presença de AuNP propiciou um aumento na área da superfície eletroativa do CPE, e a melhor performance foi atribuída ao eletrodo modificado com o grupo propilpiridínio, que obteve transferência de elétrons mais rápida.

2.7 Detecção de composto nitroaromáticos

A preservação ambiental tem sido motivo de preocupação em todo o mundo, e em termos de poluição, um dos principais fatores é o monitoramento do controle de água. Para a realização deste monitoramento, foram criadas agências de controle ambiental. Dentre elas, destacam-se a Agência de Proteção do Meio Ambiente (em inglês *Environmental Protection Agency*, EPA) dos Estados Unidos e o Ministério do Meio Ambiente (MMA) do Brasil, representado pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) (RODRIGUES et al., 2010).

Dentre os poluentes mais estudados, se encontram os compostos nitroaromáticos e, entre eles, os nitrofenóis, devido a sua rápida absorção no solo e suas propriedades mutagênicas e carcinogênicas (U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE, 1992).

Nitrofenóis são utilizados em processos industriais, como por exemplo na produção de tintas, produtos farmacêuticos e pesticidas (MHAMMEDI et al., 2009).

A Resolução 357 da CONAMA, de 17/3/2005, dispõe as condições e padrões de lançamento de efluentes, estabelecendo o controle dos teores máximos de compostos fenólicos, como mostrado no Quadro 1. Em águas doces e salobras, que serão utilizadas no abastecimento para o consumo humano, a tolerância de fenóis totais é de $3 \mu\text{g L}^{-1}$. Já em águas que não são destinadas à utilização direta, os teores máximos variam de $10 - 60 \mu\text{g L}^{-1}$. Também estabelece que os efluentes de qualquer fonte poluidora podem ser lançados diretamente no corpo receptor desde que obedeçam algumas exigências, dentre elas, que a concentração de fenóis totais não exceda $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (CONAMA, 2005).

Quadro 1. Teores máximos de fenóis totais permitidos em água pela CONAMA.*

Tipos 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.	$0,003 \text{ mg L}^{-1}$
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.	$0,01 \text{ mg L}^{-1}$

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

*Fonte: CONAMA, 2005.

EPA e CONAMA possuem uma lista com os poluentes prioritários e nesta lista, se encontram compostos fenólicos como o 2-nitrofenol e o 4-nitrofenol (EPA, 2018).

O composto 4-nitrofenol é um metabólico dos agrotóxicos Paration, Paration metílico, Paraoxon e EPN. Estes produtos, quando absorvidos no solo, em águas ou em nosso metabolismo, são degradados formando o 4-nitrofenol, o qual é considerado um composto de toxicidade aguda. Em seres humanos pode danificar o sistema nervoso, rim e fígado e, em intoxicações mais altas, pode levar à convulsões e morte (ROCA et al., 2014; U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE, 1992).

Paration ou paration etílico é um pesticida obsoleto que é utilizado no controle de pestes tais como insetos e ácaros. É aplicado em colheitas de campo, videiras, lúpulo, frutas e vegetais como, por exemplo, em plantações de alfafa, cevada, algodão, soja, girassóis, trigo e brócolis. Foi desenvolvido em 1940 e hoje é proibida sua utilização na maioria dos países. É um composto da classe dos organofosfatos e age como inibidor

da colinesterase nos insetos. Sua solubilidade em água é de 24 mg L^{-1} a 20 oC . É o composto ativo de produtos como Folidol E, Niran, Fosferno e Tiophos, sendo manufacturados e fornecidos pelas seguintes empresas: Bayer, Monsanto, ICI Plant Protection e Cheminova. São vendidos na forma de pós molháveis, concentrados emulsionáveis, grânulos e em pó (LEWIS, et al., 2016).

Em seres humanos possui ação carcinogênica e mutagênica e pode causar irritação do trato respiratório, da pele e dos olhos. Os problemas gerais causados na saúde humana são a inibição da secreção da catecolamina e a diminuição da produção de estrogênios (LEWIS, et al., 2016).

Paration metílico é um inseticida e acaricida registrado para uso em diversos alimentos e culturas alimentares, sendo utilizado na maioria em plantações de algodão, milho e arroz. Não é relatado o uso residencial. É o princípio ativo dos produtos Sweeper, Amithion, Prompt, Sabidol e Wolfatox, produzidos e fornecidos pelas empresas: Bayer Crop Science, FCC Ltd., Cheminova e Monsanto. Possui maior solubilidade em água que seu similar parationético, sendo de 55 mg L^{-1} a 20 oC . (LEWIS, et al., 2016; UNITED STATES, 2009).

Não há maiores informações sobre a toxicidade do paration metílico em seres humanos (LEWIS, et al., 2016).

Agrotóxicos com ação inseticida e acaricida são a terceira classe de uso mais vendida no Brasil entre 2009 e 2012 (IBAMA, 2012).

O paration metílico está entre os dez ingredientes ativos mais comercializados com ação inseticida, no Brasil, em 2009. Foram vendidas mais de 7000 toneladas de paration metílico de 2009 a 2012 (IBAMA, 2009; IBAMA, 2012).

Por estes fatores, em 2008, a Anvisa revisou os danos causados por diversos agrotóxicos, o que levou a proibição do uso do paration metílico no ano de 2015 (BRASIL, 2015). Nos Estados Unidos, a EPA publicou em 2010 uma decisão final após a avaliação dos riscos acumulativos de organofosfatos, postulando um cancelamento voluntário do uso do paration metílico pelas empresas registradas que produziam o composto até o final do ano de 2012, e a proibição da venda dos estoques residuais até o final do ano de 2013 (UNITED STATES, 2009).

Em 2011, a EPA estabeleceu que a tolerância de resíduos de paration metílico encontradas na agricultura seria de $0,1 - 5 \text{ ppm}$ entre diversas plantações, dentre elas de soja, arroz, trigo, milho e alfafa (UNITED STATES, 2010).

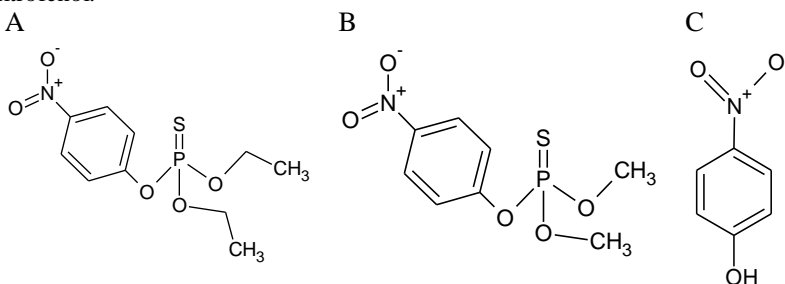
Acredita-se que ainda são utilizados agrotóxicos proibidos por lei em regiões de fronteira com países onde a proibição ainda não ocorreu.

Atualmente o método oficial utilizado na determinação de 4-nitrofenol baseia na espectrometria de absorção molecular, o qual não é uma técnica de grande sensibilidade. Também é utilizada a técnica de cromatografia a gás que necessita o uso de um aparelho de alto valor. Nenhuma destas técnicas permite a detecção simultânea de isômeros do nitrofenol (NIAZI; YAZDANIPOUR, 2007; BRAVO et al., 2005).

O paration pode ser detectado por técnicas eletroquímicas (OLIVEIRA et al, 2017). No entanto, escolhe-se detectar seu metabólico pois, em solos argilosos, seus produtos de degradação são mais aderidos ao solo do que o paration que foi originalmente adsorvido fisicamente, pois a argila possui a capacidade de catalisar a hidrólise de organofosforados (UCHIMIYA; WARTELLE; BODDU, 2012).

A biodegradação do paration metílico ocorre rapidamente; seu tempo de meia-vida em solos é em média de 7 dias. O pesticida se degrada pela quebra da ligação O–P presente na sua estrutura mostrada na Figura 5, gerando o seu metabólico 4-nitrofenol, que tem um tempo de meia vida de até 40 dias em solo (HOWARD, 1989; U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE, 1992).

Figura 5. Estrutura molecular do (A) paration, (B) paration metílico e (C) 4-nitrofenol.



Ambos os isômeros, 2-nitrofenol e 4-nitrofenol, são comumente encontrados juntos em águas residuais, sendo assim de grande importância o desenvolvimento de eletrodos mais sensíveis na detecção de compostos nitrofenólicos, que sejam capazes de permitir a detecção simultânea (U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE, 1992).

Por exemplo, Silva e colaboradores utilizaram a forma solúvel do silsesquioxano Si₄Pic⁺Cl⁻ na estabilização de nanopartículas de ouro para a modificação de um eletrodo de carbono vítreo, aplicado na detecção de 2-nitrofenol e 4-nitrofenol. Verificou-se que o material possui alta

eficiência na adsorção do complexo metálico tetracloroaurato ($[AuCl_4]^-$). O eletrodo $nAu-Si_4Pic^+Cl^-/GCE$ apresentou alta sensibilidade quando comparado ao eletrodo sem modificação, e mostrou-se um candidato promissor para a detecção simultânea (SILVA et al, 2014).

Com o objetivo de realizar a determinação simultânea de 2- e 4-nitrofenol, como também a determinação de 4-nitrofenol em amostras reais de água de rios, neste trabalho, foram preparados eletrodos de carbono vítreo modificados a partir de nanopartículas de prata estabilizadas por um silsesquioxano iônico, com o intuito de desenvolver sensores mais seletivos e sensíveis, e com o potencial de realizar determinações simultâneas de isômeros do nitrofenol.

3 OBJETIVOS

3.1 *Objetivo Geral*

O objetivo deste trabalho foi sintetizar o material híbrido nitrato de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano ($\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$) e utilizá-lo como estabilizante de nanopartículas de prata para a modificação de eletrodos de carbono vítreo, visando sua aplicação na detecção seletiva de isômeros de nitrofenol.

3.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar uma rede de sílica pelo método sol-gel;
- Funcionalizar a matriz do silsesquioxano com o grupo orgânico 4-metilpiridina e utilizar uma reação de troca iônica para obter $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$;
- Caracterizar os materiais obtidos por técnicas espectroscópicas, tais como: infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *fourier-transformed infrared spectroscopy*, FTIR), NMR de ^{13}C e ^{29}Si e espectroscopia na região de UV-Vis;]
- Sintetizar nanopartículas de prata utilizando o $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ como estabilizante e caracterizar por microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electronic microscopy*, TEM), DLS (do inglês, *dynamic light scattering*) e UV-Vis;
- Preparar eletrodos de carbono vítreo modificados com filme de nanopartículas de prata estabilizadas pelo silsesquioxano ($\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$);
- Estudar o comportamento eletroquímico dos isômeros do nitrofenol por voltametria cíclica no eletrodo modificado;
- Escolher a técnica voltamétrica que apresente o melhor compromisso entre perfil voltamétrico e sinal analítico frente ao nitrofenol;
- Construir uma curva de calibração para os isômeros do nitrofenol e determinar parâmetros analíticos;
- Investigar a seletividade do eletrodo modificado em uma solução contendo os isômeros do nitrofenol (2- e 4-nitrofenol);

- Aplicar o eletrodo modificado na determinação de nitrofenol em amostra real de água de rio.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes, solventes e soluções

Todos os reagentes empregados são de grau analítico e foram utilizados sem prévia purificação. As soluções aquosas foram todas preparadas com água ultrapura, obtidas em um sistema Milli-Q (Millipore, EUA) com resistividade de 18,2 M Ω cm. A solução tampão Britton-Robinson (BR) (H₃BO₃/CH₃COOH/H₃PO₄) foi preparada com uma concentração de cada ácido de 0,1 mol L⁻¹ e o pH foi ajustado com uma solução 1,0 mol L⁻¹ de NaOH. Soluções estoque dos isômeros de nitrofenol foram preparadas para a realização dos experimentos.

As amostras de água de rio foram coletadas no rio Iguaçu, localizado na divisa das cidades Curitiba e Pinhais no estado do Paraná, em junho de 2016.

No Quadro 2 estão elencados os reagentes utilizados durante o trabalho.

Quadro 2. Reagentes utilizados nos processos de síntese e aplicação.

Reagente e solventes	Fórmula	Procedência	Pureza
Tetraetilortossilicato	$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})_4\text{Si}$	Sigma-Aldrich	98,0%
(3-cloropropil) trimetoxissilano	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	Sigma-Aldrich	\geq 97,0%
		Across	
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Organics	99,8%
Álcool etílico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Vetec	\geq 99,5%
4-metilpiridina	$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$	Sigma-Aldrich	98,0%
Ácido clorídrico	HCl	Synth	37,0%*
Borohidreto de sódio	NaBH_4	Vetec	>98,0%
Nitrato de prata	AgNO_3	Nuclear	99,8%
Ácido bórico	H_3BO_3	Ecibra	99,5%
Ácido acético	CH_3COOH	Vetec	99,7%
Ácido fosfórico	H_3PO_4	F. Maia	85%
Hidróxido de sódio	NaOH	Vetec	99%
4-nitrofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	Vetec	99%
2-nitrofenol	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_3$	Riedel-de Haën	98%
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3(\text{FeCN})_6$	Sigma-Aldrich	98,5%
Ferrocianeto de potássio	$\text{K}_4(\text{FeCN})_6$	Sigma-Aldrich	99%

*Teor dissolvido em água

4.2 Materiais e equipamentos

Todas as medidas de pH foram realizadas usando um pHmetro da marca Ohaus, modelo Starter 3100. Um ultrassom UNIQUE (UNIQUE, São Paulo, Brasil) modelo UltraCleaner 800 foi utilizado no preparo de algumas soluções, para auxiliar na solubilização dos reagentes.

As análises de espectroscopia na região de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro UV-1800 da marca Shimadzu, com uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1,0 cm.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro da marca Bruker, modelo Alpha, a partir de pastilhas de KBr. As análises de espectroscopia de FTIR com reflectância total atenuada (ATR) foram realizadas em um espectrômetro FTIR da marca Parkin-Elmer, modelo Spectrum 100.

Os espectros de NMR de ^{13}C de amostras em solução foram obtidos em um espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear 400 MHz da marca Bruker (EUA) modelo AVANCE DRX 400, usando TMS como padrão interno e D_2O como solvente. As análises de espectroscopia de NMR de ^{13}C e ^{29}Si de amostras em estado sólido foram realizadas em um equipamento da marca Bruker, modelo Avance III 600, utilizando a técnica CP-MAS (do inglês, *cross polarized magic angle spinning*).

As análises de TEM foram realizadas em um microscópio JEM1011 da marca JEOL, a uma voltagem de aceleração de 100 kV. O equipamento de TEM fica localizado no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

Medidas de DLS e potencial- ζ foram realizadas em um espectrômetro Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK) em temperatura constante de 25 ± 1 °C. O ajuste das curvas de correlação obtidas pelo DLS foi realizado através de equações de decaimento exponencial de primeira, segunda e terceira ordem, sendo utilizada a que melhor apresentou correlação com a curva.

As análises termogravimétricas (do inglês, *thermogravimetric analysis*, TGA) foram realizadas utilizando-se um instrumento da marca Shimadzu equipado com módulo TGA-50.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Palm Sens® (Palm Instruments BV, The Netherlands), interfaceado a um computador com o software PSTrace versão 4.8 e 5.2 para a aquisição e processamento de dados. Utilizou-se uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de calomelano saturado, SCE (do inglês, *saturated calomel electrode*) como eletrodo de referência; fio de platina (Pt) como contra-eletrodo, e os eletrodos de trabalho GCE, $\text{GCE}/\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{NO}_3^-$ e $\text{GCE}/\text{Ag}-\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{NO}_3^-$.

4.3 Procedimentos experimentais

4.3.1 Síntese do xerogel

Em um balão de 250 mL contendo 74 mL de etanol, juntou-se 40 mL de tetraetilortossilicato (TEOS), deixando agitar por 10 minutos. Em seguida adicionou-se 1,3 mL de ácido clorídrico (HCl) concentrado (37%) e 14,7 mL de água destilada. Esta mistura foi mantida a temperatura ambiente por 2 horas e 30 minutos, sob agitação constante.

Após isto, adicionou-se 52 mL de CPTMS e deixou-se agitando por mais duas horas.

A mistura foi transferida para um béquer e este foi colocado em banho de glicerina à 55 °C por 60 horas. Após este período, houve a formação de um gel amarelo e duro. Este gel é quebrado e levado à estufa à temperatura de 110 °C por mais 52 horas. Formou-se um xerogel em pedaços, parecendo vidro. A seguir, o material foi macerado e armazenado.

O material final foi caracterizado por FTIR, NMR de ^{13}C e ^{29}Si em estado sólido e TGA.

4.3.2 Síntese e caracterização do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$

Em um balão de 2 bocas de 250 mL, contendo 100 mL de tolueno, foram colocados 10 g de xerogel. A mistura foi agitada por 10 minutos em temperatura ambiente. A seguir foram adicionados 25 mL de 4-metilpiridina e a mistura final foi mantida em refluxo durante 24 horas, sob agitação constante.

O material resultante apresentou coloração marrom-avermelhada, a qual desaparece nas lavagens. O solvente foi removido por decantação e o material sólido foi lavado com 500 mL de etanol, até que a coloração e o odor do ligante desaparecessem. O sólido bege resultante foi seco à temperatura ambiente, em um béquer dentro da capela durante 24 horas. Foi, então, macerado e armazenado.

O material final foi caracterizado por titulação potenciométrica, para verificar a capacidade de troca iônica do material. Assim, foram pesados 0,03 g do de $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ e solubilizados em 30 mL de água ultrapura. O conteúdo foi titulado com uma solução de AgNO_3 0,01 mol L^{-1} previamente padronizada. As medidas foram realizadas com um multímetro com um eletrodo de trabalho de fio de prata e um eletrodo de Ag/AgCl como referência. Todas as medidas foram feitas em triplicata.

O material foi caracterizado também por técnicas espectroscópicas de UV-Vis, FTIR, NMR de ^{13}C em solução.

A espectroscopia da região de UV-Vis foi realizada solubilizando o material em água e a medida foi feita em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm.

4.3.3 Síntese e caracterização do $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$

A reação de troca iônica do cloreto por nitrato foi feita utilizando uma solução 1 mol L^{-1} de nitrato de sódio, em um banho de gelo. À esta solução foi adicionado 0,5 g do material e deixado durante 2 horas em temperatura de $0 \text{ }^\circ\text{C}$ para que não ocorra a solubilização do material. O material foi então filtrado e seco. A confirmação da troca iônica foi realizada a partir do teste com nitrato de prata: algumas gotas de AgNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas ao material solubilizado, e o não aparecimento de um precipitado branco de AgCl(s) confirmou que não havia a presença de íons cloreto.

A caracterização deste material foi realizada a partir de espectros de NMR de ^{13}C e ^{29}Si em estado sólido, FTIR e TGA.

4.3.4 Síntese e caracterização de AgNP estabilizadas em $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$

A síntese de $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ foi realizada a partir de 10,0 mL de uma solução aquosa contendo 100 mg do silsesquioxano, a qual foi misturada com 1,0 mL de uma solução $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrato de prata (AgNO_3) e mantida sob agitação por 10 minutos à temperatura ambiente. Foram então adicionados 5 mL de uma solução $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de borohidreto de sódio (NaBH_4) e a solução mantida em agitação por mais alguns minutos. Verificou-se a formação de nanopartículas de prata através da mudança de coloração da solução, de transparente para amarelo claro. A suspensão final foi armazenada a $4 \text{ }^\circ\text{C}$.

A suspensão final foi caracterizada por UV-Vis, microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espalhamento de luz dinâmica (DLS) e potencial-zeta (ζ).

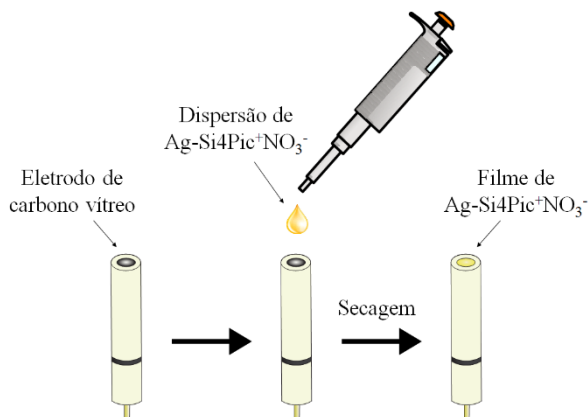
O espectro de UV-Vis foi coletado a partir de uma amostra da suspensão das nanopartículas em água, em uma cubeta de quartzo de caminho ótico de 1 cm. As medidas de DLS e potencial- ζ foram realizadas sem diluição.

O preparo das amostras para a análise de TEM foi realizado a partir do gotejamento de $5 \text{ } \mu\text{L}$ da suspensão de AgNP em grades de cobre recobertas por um filme de carbono e as medidas foram feitas após a evaporação total do solvente. O tamanho das nanopartículas foi determinado pela média da contagem manual de várias imagens utilizando-se o software ImageJ.

4.3.5 Preparação de eletrodos de carbono vítreo modificados com $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ e $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$

A superfície do GCE foi cuidadosamente polida com alumina em pó de 0,05 μm , lavada e sonificada com água destilada por 3 minutos. Filmes de $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ e de $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ foram preparados a partir de 3 μL da suspensão aplicado na superfície do GCE, e o solvente foi evaporado em estufa a 30 $^\circ\text{C}$ por aproximadamente 10 minutos. A Figura 6 ilustra o processo de modificação do eletrodo de carbono vítreo.

Figura 6. Esquema da preparação de eletrodos de carbono vítreo modificados.



4.3.6 Eletroquímica dos nitrofenóis no $\text{GCE/Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ e $\text{GCE/Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$

Medidas de voltametria foram realizadas com os eletrodos modificados na presença de 4-nitrofenol, em uma célula contendo 10,0 mL de eletrólito suporte (solução tampão Britton-Robinson, B-R), na faixa de pH compreendida entre 2,0 e 10,0 à temperatura ambiente (23 ± 1 $^\circ\text{C}$). A fim de evitar a interferência de oxigênio molecular nas análises, N_2 gasoso foi borbulhado durante 10 minutos. Foram realizados estudos de velocidade de varredura, efeito de pH e diferentes técnicas

voltamétricas. Os parâmetros da técnica voltamétrica escolhida foram otimizados e utilizados na determinação de 4-nitrofenol.

4.3.7 Detecção simultânea de isômeros de nitrofenol e determinação de 4-nitrofenol em amostra real

Na construção das curvas de calibração, adições de solução estoque de 4-nitrofenol e 2-nitrofenol foram realizadas com micropipetas de 100 μ L. Após cada adição, a solução foi agitada, e após cessada a agitação, os voltamogramas foram obtidos.

A detecção simultânea foi obtida através de curvas de calibração de 2-nitrofenol na presença de 4-nitrofenol, e vice-versa. Foi realizada a determinação de 4-nitrofenol em amostras de água de rio, utilizando-se 9,0 mL de eletrólito e 1,0 mL de amostra e adição de spike em uma célula eletroquímica.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 *Síntese e caracterização do cloreto e nitrato de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano*

A síntese e caracterização da forma insolúvel do cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano ($\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$) já é bem conhecida e estudada (MAGOSSO et al., 2006). A possibilidade de sintetizar este material de forma solúvel em solventes como água e etanol se deve através da alteração de alguns parâmetros envolvidos na síntese.

A primeira etapa da síntese é a formação da rede de sílica, partindo da hidrólise e condensação do precursor TEOS com catálise ácida. Esta rede serve como matriz inorgânica para ancorar os grupos orgânicos no material. A adição de CPTMS é feita após 2 horas e 30 minutos, para que os grupos orgânicos sejam incorporados na superfície da sílica, de tal maneira que os grupos cloropropil estejam disponíveis para, posteriormente, sofrerem reações de funcionalização do xerogel.

Foi realizada a análise de NMR de ^{13}C e ^{29}Si do xerogel, e os espectros estão apresentados da Figura 7 e 8, respectivamente. Os deslocamentos químicos do NMR de ^{13}C estão atribuídos na Tabela 1.

No espectro de NMR de ^{13}C do xerogel em solução (Figura 7) podem ser observados os picos referentes aos carbonos da cadeia do grupo cloropropil em 10,40; 26,79 e 47,56 ppm, como também o sinal do carbono do grupo álcoxo que aparece em 60,14 ppm. Podem ser observados dois picos referentes ao solvente etanol, que não foi evaporado por completo, em 18,38 e 58,93 ppm. Estes sinais são comumente encontrados como impureza em análises de NMR de ^1H e ^{13}C (FULMER et al., 2010) quando o solvente é utilizado nas últimas etapas de síntese, que neste caso se trata da lavagem do material.

Figura 7. Espectro de NMR de ^{13}C do xerogel em estado sólido utilizando a técnica CP-MAS.

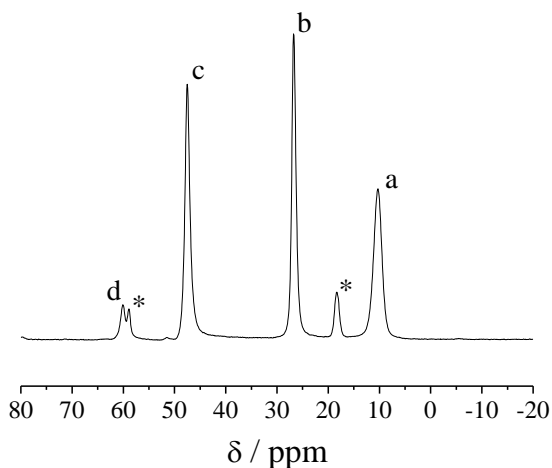
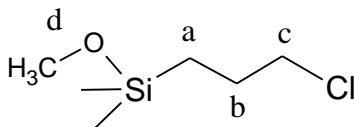


Tabela 1. Atribuições dos deslocamentos químicos do espectro de NMR de ^{13}C do xerogel.

Deslocamento químico (ppm)	
C_a	10,40
C_b	26,79
C_c	47,56
C_d	60,14
*	18,38 e 58,93

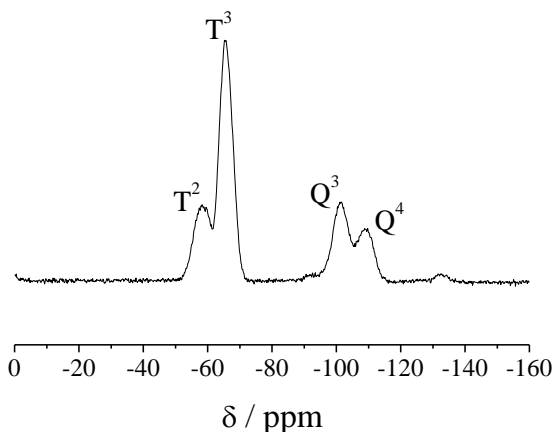
*solvente etanol



O espectro de NMR de ^{29}Si em estado sólido foi utilizado para obter informações sobre os diversos ambientes de ligação em que o átomo

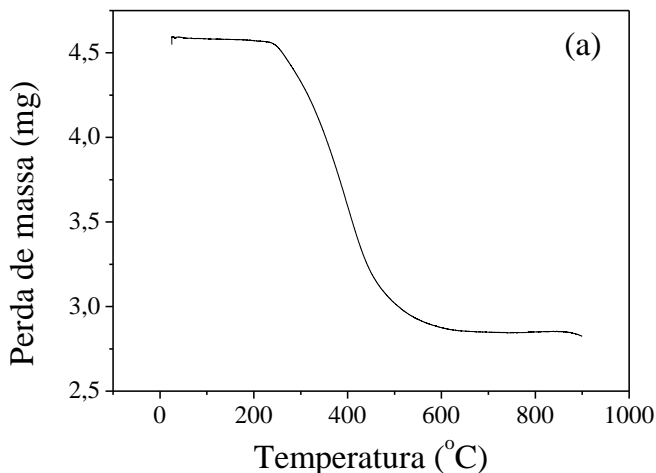
de silício pode se encontrar. Na Figura 8, observam-se duas regiões de sinais. Os dois sinais em -58 e -65 ppm referem-se as unidades T^2 [$C-Si(OSi\equiv)_2OH$] e T^3 [$C-Si(OSi\equiv)_3$], respectivamente, que representam os átomos de silício diretamente ligados aos grupamentos orgânicos (AULER et al., 2005). Os outros dois sinais observados em -101 e -109 ppm conferem o ambiente dos silanóis referentes as unidades Q^3 [$(\equiv SiO)_3Si(OH)$] e Q^4 [$(\equiv SiO)_4Si$].

Figura 8. Espectro de NMR ^{29}Si do xerogel em estado sólido utilizando a técnica CP-MAS.



Na análise termogravimétrica do xerogel, mostrada na Figura 9, observa-se o início da perda de massa a partir de aproximadamente 200 °C, indicando uma boa estabilidade térmica. Entre 235 e 640 °C, observa-se o desaparecimento de aproximadamente 38% da amostra, referente à perda do grupo 3-cloropropil.

Figura 9. Análise termogravimétrica do xerogel.



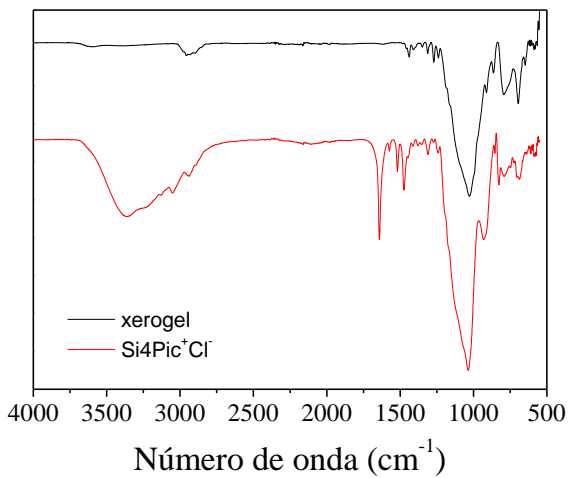
O xerogel formado foi, então, funcionalizado com 4-picolina, através de uma reação de substituição nucleofílica. O nitrogênio piridínico substituiu o átomo de cloro, o qual abandona na forma de cloreto (Cl^-), e permanece como contra-íon do nitrogênio piridínico positivo.

Pôde-se caracterizar a reação de funcionalização através de análises de FTIR, NMR de ^{13}C e titulação potenciométrica.

Na Figura 10

No espectro de FTIR (Figura 10) observou-se as bandas referentes aos grupos funcionais presentes nos materiais sintetizados. No xerogel, verificou-se a banda referente aos estiramentos da ligação $\text{Si}-\text{O}$ em 1028 cm^{-1} . Os estiramentos de ligação $\text{C}-\text{H}$ de carbono sp^3 foram observados na região de 2956 e 2892 cm^{-1} e o estiramento da ligação $\text{C}-\text{Cl}$ em 695 cm^{-1} . Após a funcionalização do xerogel com a 4-picolina, nota-se a ausência da banda referente ao estiramento da ligação $\text{C}-\text{Cl}$, inferindo que a maioria dos cloros ligados à rede sofreram reação com a 4-picolina. Verifica-se também o aparecimento de bandas referentes ao estiramento e contração de todas as ligações do anel piridínico, conhecidas como bandas do esqueleto, na região de 1640 cm^{-1} referente a ligação $\text{C}=\text{N}$, e as bandas em 1571 , 1518 e 1473 cm^{-1} referem-se as ligações $\text{C}=\text{C}$ do anel, além das bandas presentes no xerogel, indicando que a reação de funcionalização do ligante ocorreu.

Figura 10. Espectros de FTIR-ATR do xerogel (em preto) e do material $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ (em vermelho).



As atribuições das bandas do espectro de FTIR-ATR discutidas anteriormente, estão apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2. Atribuições das bandas do espectro de FTIR-ATR do xerogel e do Si4Pic⁺Cl⁻.

<i>Atribuições</i>	<i>4-Pic (cm⁻¹)*</i>	<i>Si4Pic⁺Cl⁻ (cm⁻¹)</i>	<i>Xerogel (cm⁻¹)</i>
v (O–H)	---	3660 – 3300	---
v (Csp ² – H) do CH	3072	3127	---
v (Csp ³ – H) do CH ₃	3066	3050	---
v (Csp ³ – H) do CH ₂	---	2941 e 2892	2956 e 2892
v (C≡N)	1612	1640	---
v (C≡C)	1562	1571	---
Bandas do esqueleto	1499 1416	1518 1473	---
δ _{tes} (C–H) do CH ₂	---	1444	1437
v (Si–O)	---	1035	1028
v (C–Cl)	---	---	695

v = estiramento; δ = deformação; tes = tesoura

* KATRITZY et al., 1959; LOPES e FASCIO, 2004; SILVERSTEIN, 2005; TOCÓN et al., 1998.

Pôde-se observar um deslocamento significativo para maiores números de onda, nas bandas referentes às ligações C–H de carbonos sp² do anel piridínico, quando comparadas a estudos previamente reportados sobre espectroscopia da região do infravermelho da 4-picolina (TOCÓN et al. 1998). Acredita-se que este deslocamento ocorre devido à formação da ligação C–N na reação de substituição, e ao aparecimento de uma carga positiva no átomo de nitrogênio, que conseqüentemente gera uma diminuição na densidade eletrônica de todo o anel, diminuindo os comprimentos das ligações. Observa-se também este efeito no deslocamento nas bandas do esqueleto, C...N e C...C.

Pode-se observar também a presença de uma banda larga na região de 3300 cm⁻¹ referente à ligação O–H, inferindo a presença de solvente

etanol, que não foi evaporado por completo ou o aparecimento de silanóis (Si-OH) na estrutura da rede de sílica.

A análise por espectroscopia de NMR de ^{13}C do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ solubilizado em água deuterada (D_2O) confirma que a incorporação da 4-metilpiridina à matriz do xerogel foi realizada com sucesso através do sinal observado em 62,90 ppm, o qual refere-se ao carbono ligado ao nitrogênio piridínico. Outra indicação que a reação ocorreu é a ausência de sinal em 47 ppm, referente à ligação C-Cl, como pode ser observado na Figura 7 (AULER et al., 2005). Ainda podem ser observados dois picos, indicando a presença de solvente etanol que não foi evaporado por completo, em 16,50 e 56,74 ppm.

A Figura 11 mostra o espectro de NMR de ^{13}C do material $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, e os deslocamentos químicos atribuídos estão apresentados na Tabela 3.

Figura 11. Espectro de NMR de ^{13}C do material $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ em D_2O , utilizando TMS como referencial interno.

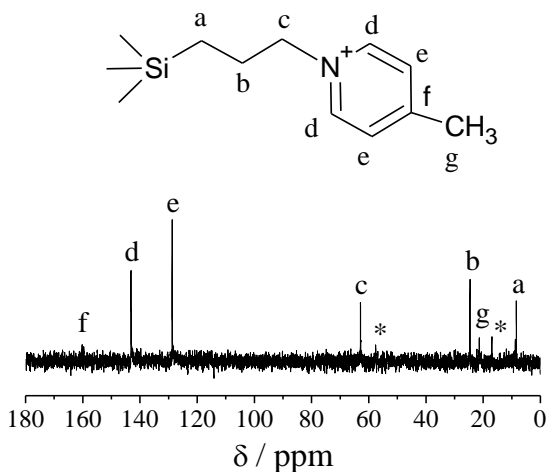


Tabela 3. Atribuições dos deslocamentos químicos do espectro de NMR de ^{13}C do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$.

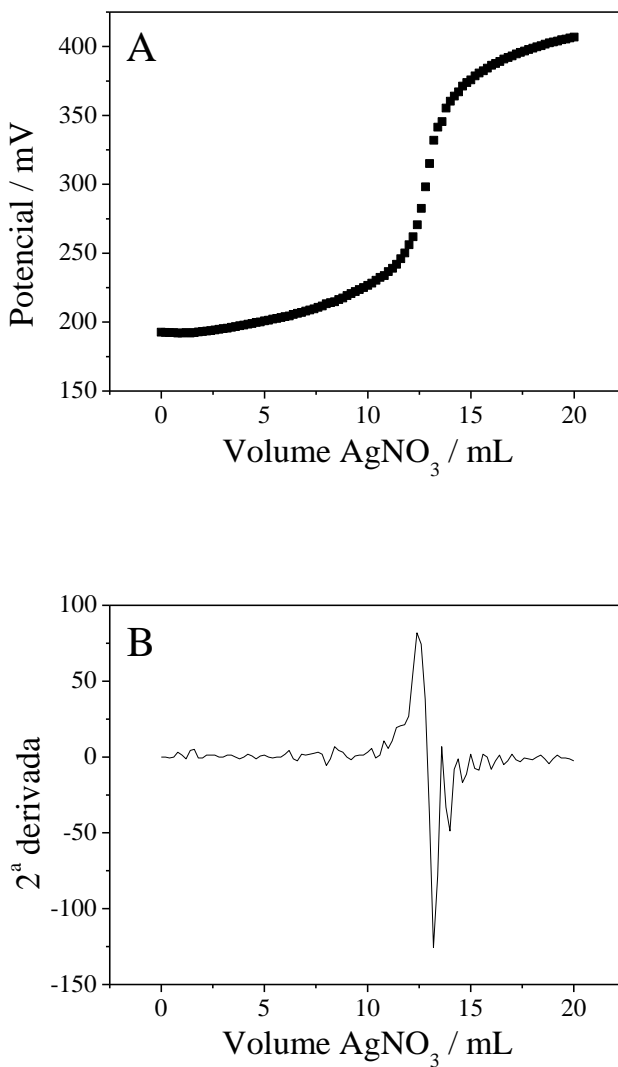
Deslocamento químico (ppm)	
Ca	8,40
Cb	24,61
Cc	62,90
Cd	143,14
Ce	128,75
Cf	159,87
Cg	21,36
*	16,50 e 56,74

*solvente etanol

Para analisar a quantidade de grupos orgânicos que foram incorporados no material, foi realizada a titulação potenciométrica, a qual é capaz de permitir a quantificação de íons cloreto presentes em solução, avaliando a capacidade de troca iônica do material.

A Figura 12 mostra a curva de titulação potenciométrica de volume de nitrato de prata vs. potencial da solução e o tratamento da segunda derivada destes dados, onde verificou-se que a média da capacidade de troca iônica foi de 2,51 mmol de Cl^-/g de material ($n=3$), com desvio padrão de 1,81%. A quantidade de grupos orgânicos incorporados na matriz de sílica, é aproximadamente, duas vezes mais elevada quando comparada ao material insolúvel em meio aquoso utilizado para outra aplicação (Magosso et al., 2006), comprovando a presença de maior quantidade de grupos 4-metilpiridina na superfície do material, os quais apresentam cargas, que resultam em uma maior solvatação e, consequentemente, uma solubilidade mais elevada em solventes como água e etanol.

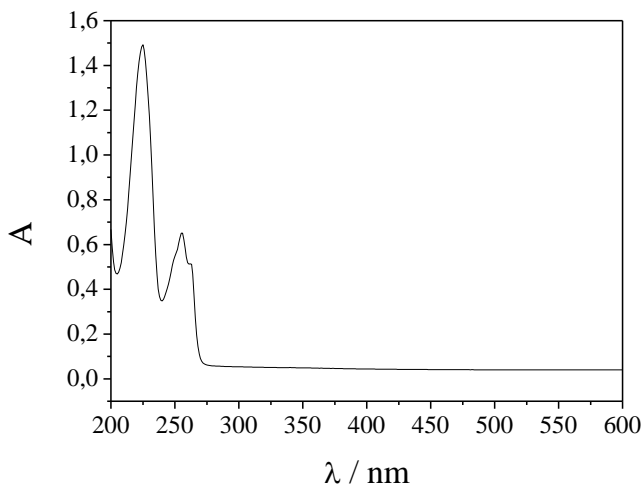
Figura 12. (A) Curva de titulação potenciométrica do material $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ utilizando nitrato de prata e (B) curva de segunda derivada dos dados da titulação.



Devido à presença de grupos cromóforos nos ligantes orgânicos do material, pode-se caracterizar a incorporação destes ligantes através da espectroscopia UV-Vis, conforme espectro da Figura 13.

Duas bandas podem ser observadas na região ultravioleta do espectro, uma de menor energia em 256 nm, referente à transição $\pi-\pi^*$ do anel piridínico, e outra de maior energia em 225 nm, que pode ser atribuída à transição do tipo π -stacking dos diversos grupos piridínico presentes no material, referente à proximidade desses grupos orgânicos na superfície da matriz inorgânica. A banda de menor energia já havia sido observada por Halim e Khalil (HALIM; KHALIL, 2017).

Figura 13. Espectro de absorção na região de UV-Vis do material $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ solubilizado em água.



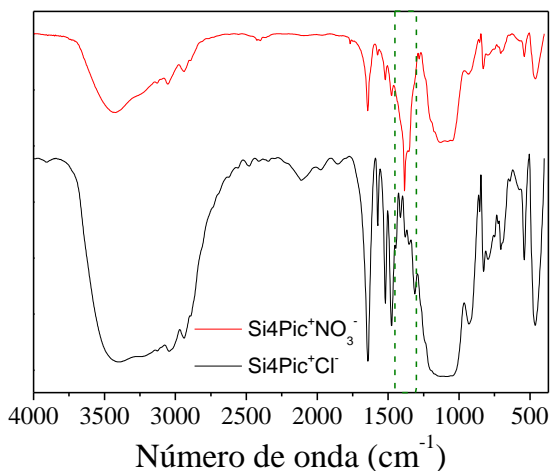
O material $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ foi utilizado previamente como estabilizante de nanopartículas de ouro (WINIARSKI et al., 2017), platina (GERENT; SPINELLI, 2017) e ferrimagnéticas (SANTANA et al., 2017). A síntese de AgNP com este material se torna inviável, pois na presença de Ag em solução de $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$, há a formação de um precipitado de AgCl com $K_{ps} = 1,77 \times 10^{-10}$ (LIDE, 2007), o que torna a aplicação sem sucesso. Desta maneira, realizou-se a troca iônica dos íons Cl^- por NO_3^- (nitrato) para que o material se torne atrativo como um nanoreator de AgNP, uma vez que este metal é mais abundante e mais barato que outros metais nobres, tais como ouro e platina, e possui uma gama de aplicações em diversas áreas

da química, sendo utilizados, por exemplo, como catalisadores, agentes antimicrobianos e em aplicações eletroquímicas (LI et al., 2014; ZHENG et al., 2018; DONINI et al., 2018).

Foi então realizada a reação de troca iônica com nitrato de sódio, formando o nitrato de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano ($\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$). Este foi caracterizado por FITR, NMR de ^{13}C e de ^{29}Si e TGA.

Realizou-se a reação de troca iônica, e presença do contra-íon cloreto não poderia ser confirmada pela técnica de FTIR. Entretanto o contra-íon nitrato possui ligações $\text{N}=\text{O}$ que apresentam bandas características (MILLER e WILKINS, 1952) no espectro na região do infravermelho. A Figura 14 mostra a comparação dos espectros dos materiais $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, em preto, e do $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$, em vermelho. Observa-se o aparecimento da banda na região de 1382 cm^{-1} , referente ao estiramento da ligação $\text{N}=\text{O}$ do nitrato, como também todas as outras bandas referentes aos principais grupos que estão contidos em ambos os materiais.

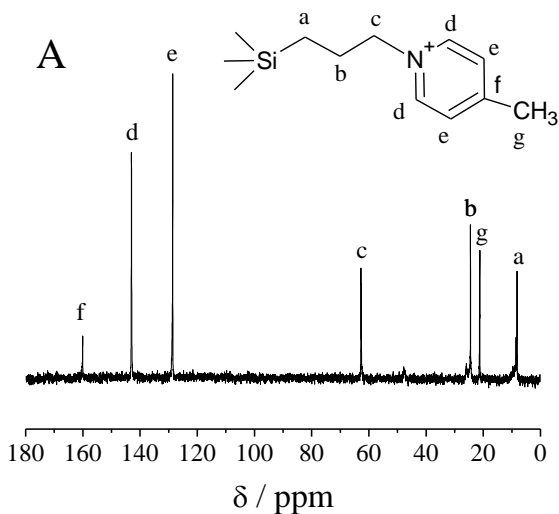
Figura 14. Espectro de FTIR do $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ (em vermelho) e do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ (em preto) obtidos em pastilhas de KBr.



Foi realizada a análise de NMR de ^{13}C do material $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ em solução. O espectro está mostrado na Figura 15A e os deslocamentos químicos apresentados na Tabela 4.

Na Figura 15B verifica-se o espectro de DEPT (do inglês, *distortionless enhancement by polarization transfer*) realizado com ângulo de 135°, do NMR de ^{13}C do $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$. Tal técnica foi projetada para melhorar a sensibilidade de análises de NMR para núcleos de ^{13}C e de ^{15}N , e é comumente utilizada para determinar multiplicidades de carbono, onde no experimento de DEPT135, por exemplo, grupos CH e CH_3 apresentam sinais positivos, grupos CH_2 apresentam sinal negativo e carbonos quaternários não apresentam sinal (PRIMASOVA et al., 2017). Observa-se na Figura 15, que o sinal em 160 ppm, referente ao Cf (carbono quaternário piridínico) não pode ser observado no espectro de DEPT135. Observa-se uma grande semelhança comparando os valores de deslocamentos químicos do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ (Tabela 3) com os do Si4PicNO_3^- (Tabela 4). Desta maneira, pode-se verificar que a estrutura do material não foi afetada com a reação de troca iônica.

Figura 15. Espectros de (A) NMR de ^{13}C do material $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ em D_2O , utilizando TMS como referencial interno, e (B) DEPT135 do NMR de ^{13}C .



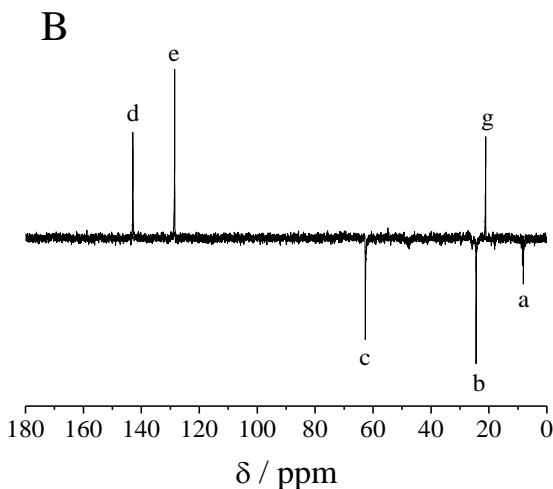


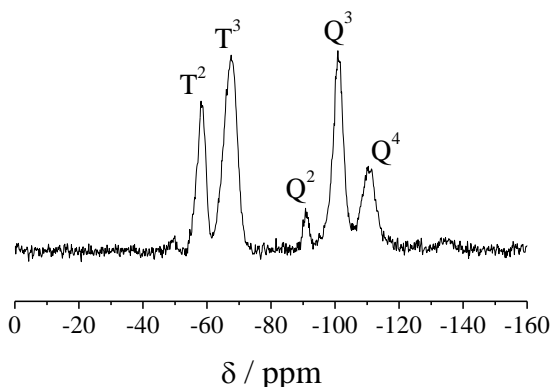
Tabela 4. Atribuições dos deslocamentos químicos do espectro de NMR de ^{13}C do $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$.

Deslocamento químico (ppm)	
C_a	8,21
C_b	24,48
C_c	62,77
C_d	143,01
C_e	128,59
C_f	160,06
C_g	21,22

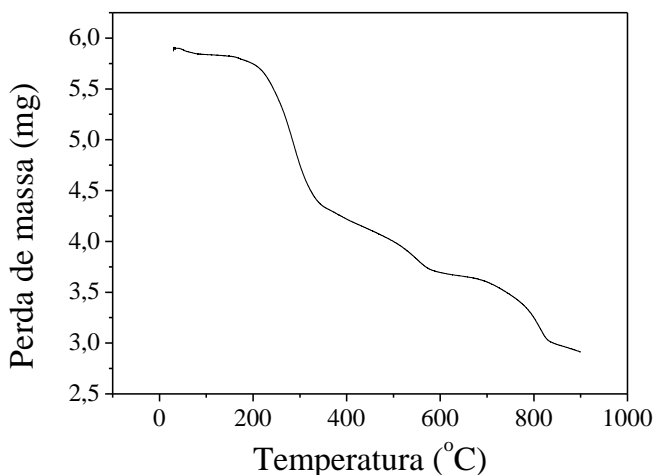
No espectro de NMR de ^{29}Si , que está mostrado na Figura 16, observam-se cinco sinais, separados em duas regiões. Os dois sinais em -58 e -67 ppm referem-se as unidades T^2 [$\text{C-Si}(\text{OSi}\equiv)\text{OH}$] e T^3 [$\text{C-Si}(\text{OSi}\equiv)_3$], respectivamente, que representam o esqueleto silsesquioxano formado pela ligação de silício aos grupos orgânicos. Os três sinais observados em -91, -100 e -110 ppm conferem o ambiente dos silanóis referentes as unidades Q^2 [$(\equiv\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$], Q^3 [$(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{OH})$], e Q^4 [$(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$]. Nota-se que o aparecimento de uma unidade Q^2 refere-se à formação de ligações Si-OH , as quais não eram observadas no NMR de

^{29}Si do xerogel (Figura 8). O aparecimento de grupos OH também são confirmadas pelo espectro de FTIR (Figura 14).

Figura 16. Espectro de NMR de ^{29}Si do material $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{NO}_3^-$ em estado sólido utilizando a técnica CP-MAS.



Após análise termogravimétrica do $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{NO}_3^-$ (Figura 17) verificou-se a presença de água na estrutura que está associada à perda de, aproximadamente, 1% de massa, de 30 a 160 °C. A curva apresenta mais três estágios de perda de massa: entre 165 e 341 °C há uma perda de 24% de massa que deve estar associada a perda do grupo 4-picolina; entre 341 e 592 °C a perda de 11,5% de massa refere-se ao grupo n-propil; e por fim, entre 592 e 830 °C a perda de 12% de massa está associada ao processo de dehidroxilação da rede de sílica.

Figura 17. Análise termogravimétrica do $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$.

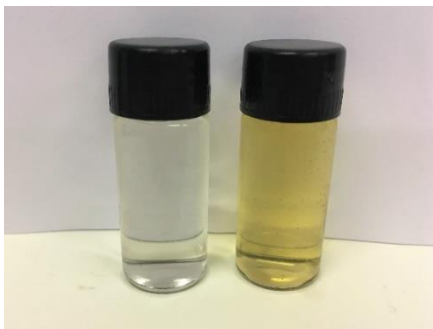
Após a caracterização do material $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$, o mesmo serviu como estabilizante na redução de AgNO_3 para formar nanopartículas de prata, utilizando NaBH_4 como agente redutor.

5.2 Síntese de nanopartículas de prata estabilizadas por $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$

Ao adicionar o agente redutor, os íons Ag(I) são reduzidos para Ag(0) de forma nanoparticulada, e a estabilização oferecida pelo silsesquioxano evita a aglomeração das nanopartículas.

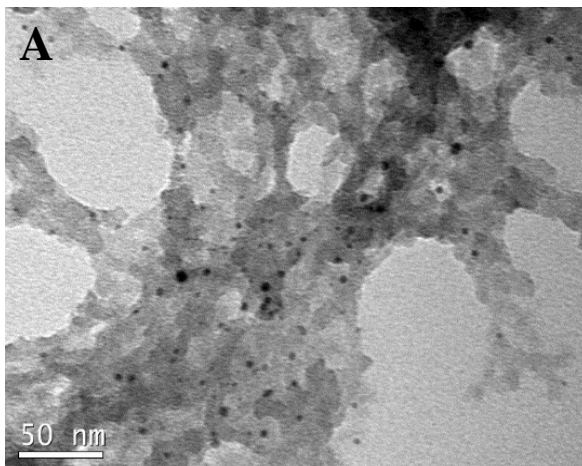
O primeiro indício da formação de nanopartículas é a mudança de coloração, neste caso, a solução do estabilizante $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ não possui cor e a suspensão de AgNP apresenta coloração amarelo claro, como mostrado na Figura 18. A coloração das suspensões está relacionada ao tamanho das nanopartículas formadas (AGNIHOTRI et al., 2014).

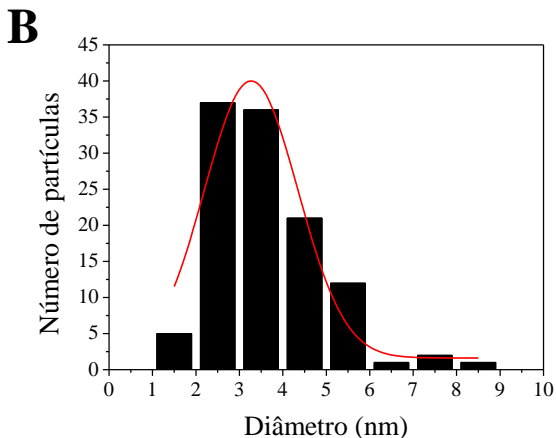
Figura 18. Colorações da solução do material $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ e da suspensão de $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$.



Na Figura 19 pode ser observada a análise de TEM das nanopartículas sintetizadas. Verifica-se que as nanopartículas têm formato esférico e encontram-se dispersas no silsesquioxano. O tamanho médio das partículas de 3,7 nm foi estimado através do histograma de distribuição do tamanho das partículas (Figura 19B) obtido pela medida do diâmetro de, aproximadamente, 100 nanopartículas por várias imagens.

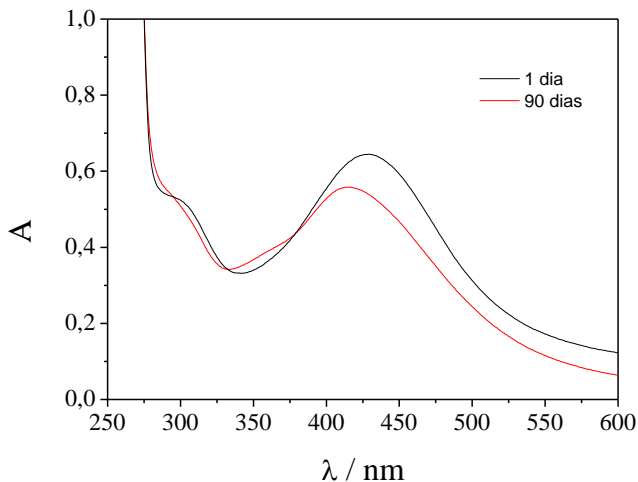
Figura 19. (A) Imagem de TEM e (B) distribuição do tamanho das AgNP estabilizadas em $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$.





Com o uso da espectroscopia de UV-Vis, pôde-se observar uma banda plasmônica da suspensão de AgNP em 428 nm, característica da formação de AgNP esféricas (MOCK et al. 2002; AGNIHOTRI et al., 2014). A Figura 20 mostra os espectros de UV-Vis da suspensão de nanopartículas obtidos em diferentes períodos após a síntese (1 dia e 90 dias) para verificar sua estabilidade. Observa-se a presença da banda plasmônica após 90 dias, inferindo uma boa estabilidade para as nanopartículas neste sistema.

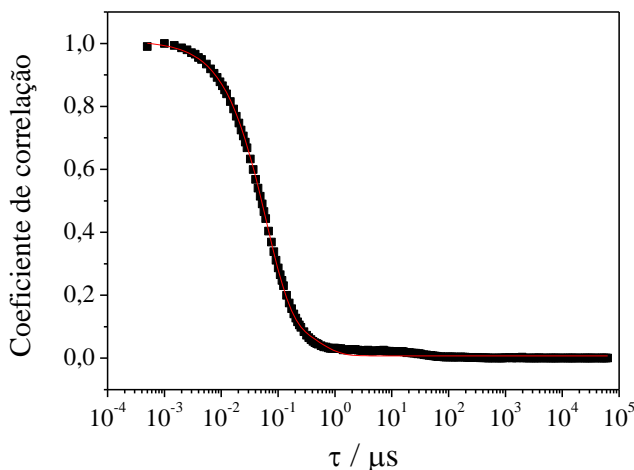
Figura 20. Espectro de absorção de UV-Vis das nanopartículas de prata estabilizadas pelo material $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ 1 dia (preto) e 90 dias (vermelho) após a síntese.



A partir de análises de DLS pode-se estimar o valor de D_H (diâmetro hidrodinâmico) baseado no princípio de que partículas em suspensão estão em constante movimento. Tal efeito é chamado de movimento browniano, o qual é induzido pelo constante choque das partículas com moléculas de solvente. Quando uma partícula dispersa se move através de um meio líquido, uma fina camada de dipolo elétrico adere à sua superfície. A partir da incidência de um laser na suspensão, as partículas espalham luz, e a intensidade da luz espalhada é dependente do tamanho da partícula (SAHKO et al., 2017)

O valor de D_H pôde ser obtido a partir de uma curva de correlação com ajuste exponencial de segunda ordem, como mostra na Figura 21. Para o material $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$, o valor de D_H obtido para as $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ foi de 20 nm para 86,5 % da população das partículas, e 159 nm para 13,5 % da população. O valor de 20 nm (D_H) está de acordo com o resultado obtido pela análise de TEM de 3 nm, pois o valor de D_H está relacionado a mobilidade da partícula, levando em consideração não só seu tamanho, mas também o efeito do solvente.

Figura 21. Curva de correlação para o espalhamento de luz dinâmico de AgNP estabilizadas em $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ com ajuste exponencial de segunda ordem.

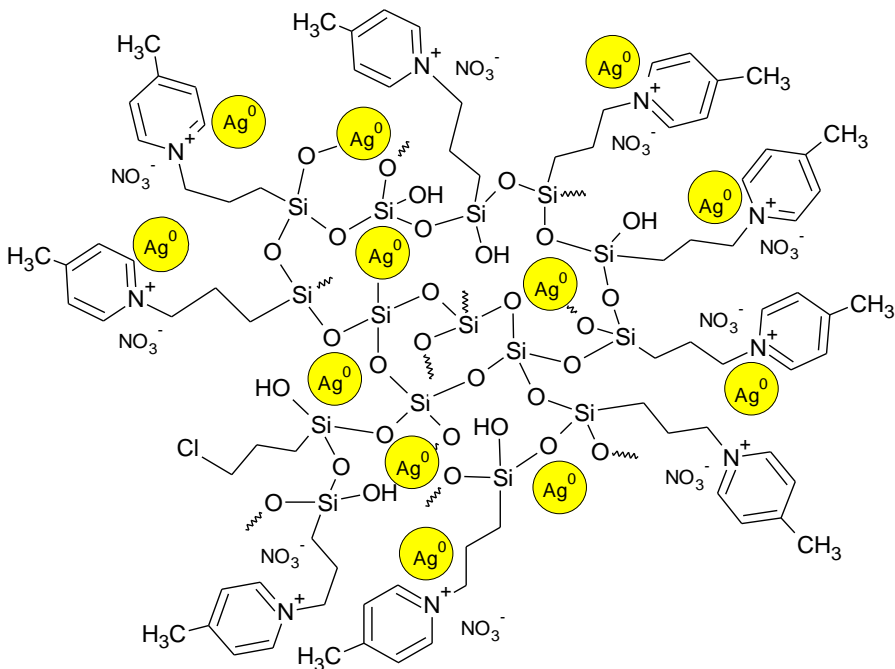


O potencial- ζ , que é comumente utilizado como um índice da magnitude da interação eletrostática entre partículas coloidais e que revela detalhes sobre as cargas superficiais e a estabilidade de nanopartículas, pode ser empregado para estimar o tipo de estabilização que ocorre entre as nanopartículas e o agente estabilizante (WHITE et al., 2007; TANVIR et al., 2012). O valor obtido foi de +34,5 mV para o Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻, indicando que as nanopartículas estão com cargas positivas em sua superfície

Valores de potencial acima de 25 mV referem-se a partículas que apresentam superfícies altamente carregadas. Entretanto, somente valores de potencial acima de 40 mV podem ser considerados estabilização totalmente eletrostática (SCHNEID et al., 2014) (YU e XIE, 2012). Portanto, como a suspensão obtida apresentou um valor de potencial- ζ abaixo deste, pode-se considerar que a estabilização estérica também contribui evitando a agregação das nanopartículas. Sendo assim, o material Si4Pic⁺NO₃⁻ atua como estabilizante eletroestérico das AgNP. Este tipo de estabilização já havia sido observado por Winiarski e colaboradores que utilizaram o material silsesquioxano Si4Pic⁺Cl⁻ como estabilizante de AuNP. Como o tipo de estabilização é análogo, o esquema apresentado na Figura 22 é referente a estrutura do Si4Pic⁺NO₃⁻ confirmada pelas técnicas espectroscópicas juntamente com a

estabilização do tipo eletrostática e estérica oferecida pela cadeia do silsesquioxano (Winiarski et al., 2017).

Figura 22. Esquema representativo da estabilização de AgNP utilizando o material $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ como agente estabilizante (representação fora de escala).



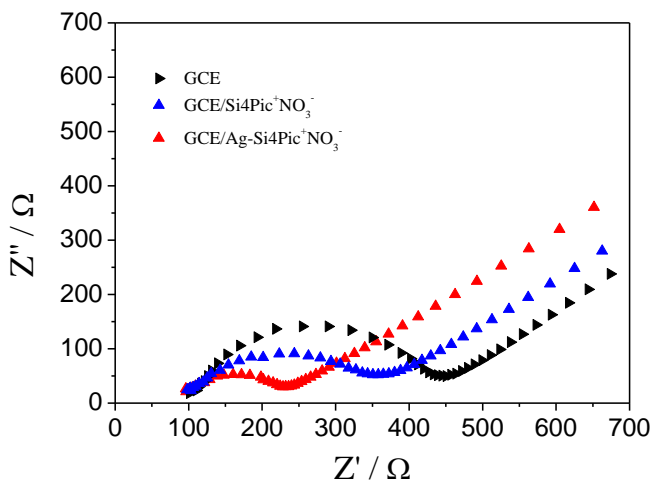
5.3 Preparação dos eletrodos modificados com $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ e $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$

5.3.1 Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foi utilizada na caracterização das propriedades interfaciais dos eletrodos modificados. A Figura 23 mostra os diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') para (a) GCE, (b) GCE/ $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ e (c) GCE/ $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$

utilizando $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ como sonda redox. Os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) obtidos para os três diferentes eletrodos foram: GCE (450 Ω); GCE/Si4Pic $^+Cl^-$ (350 Ω) e GCE/Ag-Si4Pic $^+Cl^-$ (230 Ω). Observa-se que após a incorporação do silsesquioxano, a resistência à transferência de carga diminui, o que pode estar associado às cargas positivas presentes no material, tornando o eletrodo mais condutor. Na presença de AgNP, a diminuição da R_{ct} é ainda maior, devido às propriedades condutoras das nanopartículas de prata que, em conjunto com o polímero, fazem com que o eletrodo se torne 1,5 vezes ainda menos resistivo. A influência de nanopartículas de prata na resistência do eletrodo já havia sido observada por Jiang et al. (JIANG et al., 2015). O circuito equivalente que melhor se ajusta aos dados experimentais está apresentado na Figura 23. Em frequências mais altas, está relacionado à transferência de carga do sistema de reação de oxidação/redução; entretanto, em frequências mais baixas está atribuído ao processo capacitivo, incluindo o processo difusional. O resistor R_s representa a resistência da solução, R_{ct} é a resistência à transferência de carga e C_{dl} é a capacitância de dupla camada devido ao rearranjo de carga na interface eletrodo/solução. W é a impedância para transferência de massa (impedância de Warburg).

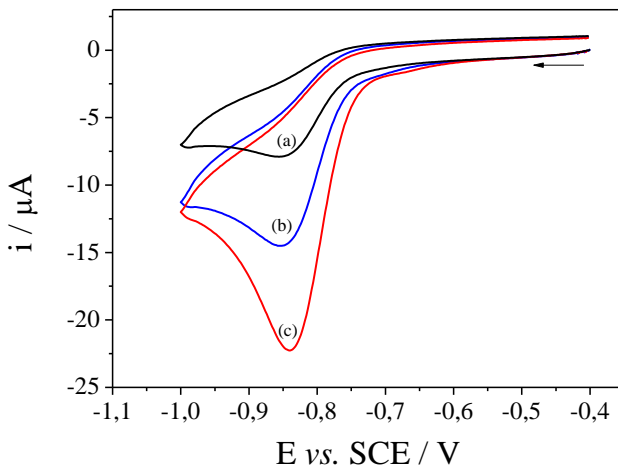
Figura 23. Espectroscopia de impedância eletroquímica para (a) GCE; (b) GCE/Si4Pic $^+NO_3^-$; (c) GCE/Ag-Si4Pic $^+NO_3^-$ utilizando a sonda $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$ 5,0 mmol L $^{-1}$ em KCl 0,1 mol L $^{-1}$.



5.4 *Comportamento eletroquímico do 4-nitrofenol sobre a superfície dos eletrodos*

Os diferentes eletrodos foram aplicados à detecção de nitrofenóis a partir de medidas eletroquímicas de voltametria cíclica. A Figura 24 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos utilizando 4-nitrofenol ($174 \mu\text{mol L}^{-1}$) em solução tampão B-R (pH 7,0) sobre a superfície do GCE, do GCE modificado com o polímero (GCE/Si4Pic⁺NO₃⁻) e do GCE modificado com as AgNP estabilizadas pelo polímero (GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻), com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} . Na faixa de potencial entre -0,4 V e -1,0 V verifica-se um processo irreversível com um pequeno pico de redução em -0,85 V para o GCE. Ao modificar o eletrodo com o polímero, observa-se o mesmo pico de redução com um aumento na resposta da corrente de pico, no mesmo potencial (-0,85 V). A partir da modificação com as AgNP verifica-se um pico mais definido, com um sinal de corrente mais pronunciado em um potencial mais baixo (-0,84 V), mostrando que as AgNP estabilizadas pelo material Si4Pic⁺NO₃⁻ presentes na superfície do GCE aumentam a intensidade do sinal analítico, possivelmente devido ao aumento da área eletroativa. Na literatura, encontram-se muitos trabalhos que utilizam as AgNP para catálise da reação de redução do 4-nitrofenol (PRADHAN et al., 2002; ELIAS et al., 2014; WEN et al., 2014; YAN et al., 2018).

Figura 24. Voltamogramas cíclicos para 174 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol (pH 7,0), $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Eletrodo de carbono vítreo (a) sem modificação; (b) modificado com o $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$; (c) modificado com $\text{Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$.



5.4.1 Influência da velocidade de varredura

O estudo de velocidade de varredura foi realizado por voltametria cíclica em uma faixa de 10 a 150 mV s^{-1} , em tampão B-R 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0) com concentração fixa de 174 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 4 nitrofenol.

A Figura 25 mostra que, a medida em que a velocidade de varredura aumenta, observa-se um deslocamento do pico catódico e aumento da corrente. Segundo a equação Randles-Sevcik (BARD, 2001), quando a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, tem-se um processo difusional ocorrendo entre o analito e a superfície do eletrodo. Pela regressão linear obtida no gráfico de i_{pc} vs. $v^{1/2}$, apresentado na Figura 25B, obtém-se a equação da reta $i_{pc} (\mu\text{A}) = -89,07 v^{1/2} - 4,94$ ($R^2 = 0,997$).

Outra maneira de determinar se o processo de redução do 4-nitrofenol na superfície do $\text{GCE/Ag-Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ é controlado por difusão ou adsorção, consiste na correlação do duplo logaritmo entre a i_{pc} e a v , assim como demonstrado por Shih e colaboradores, seguindo uma metodologia baseada nas seguintes deduções (SHIH et al., 2004).

- (i) Processos irreversíveis controlados por difusão [ipc α $v^{1/2}$] são descritos pela equação:

$$i_{pc} = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 7}$$

Aplicando-se o logaritmo de base 10 na equação (7) obtém-se:

$$\log(i_{pc}) = \log[(2,99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C] + \log(v^{\frac{1}{2}}) \quad \text{Equação 8}$$

Esta equação pode ser reduzida a:

$$\log(i_{pc}) = \text{constante} + \frac{1}{2} \log(v) \quad \text{Equação 9}$$

Aplicando-se derivadas parciais e rearranjando, obtém-se:

$$\text{inclinação} = \frac{\partial \log(i_{pc})}{\partial \log v} = 0,5 \quad \text{Equação 10}$$

- (ii) Processos controlados por adsorção [ipc α v] são descritos pela equação:

$$\log(i_{pc}) = \log\left(\frac{n^2 F^2}{4RT} A \Gamma\right) + \log v \quad \text{Equação 11}$$

$$\log i_{pc} = \text{constante} + \log v \quad \text{Equação 12}$$

$$\text{inclinação} = \frac{\partial \log(i_{pc})}{\partial \log v} = 1,0 \quad \text{Equação 13}$$

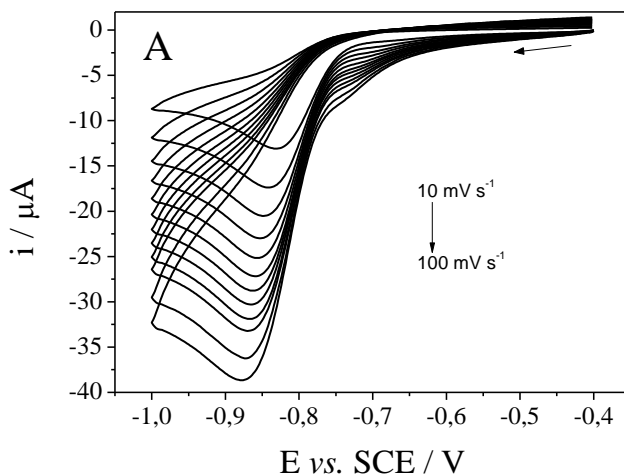
Sendo n o número de elétrons, A a área eletroativa e D o coeficiente de difusão.

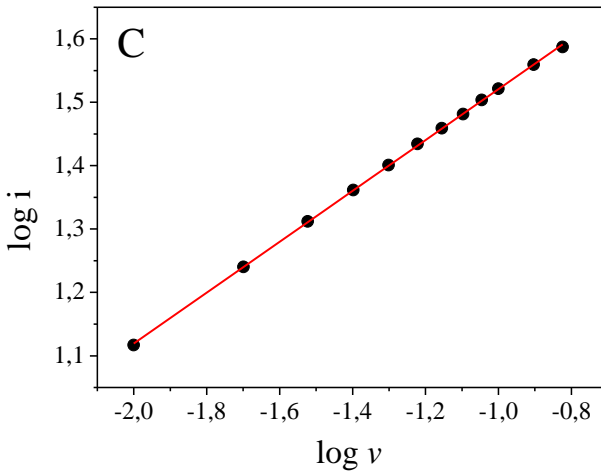
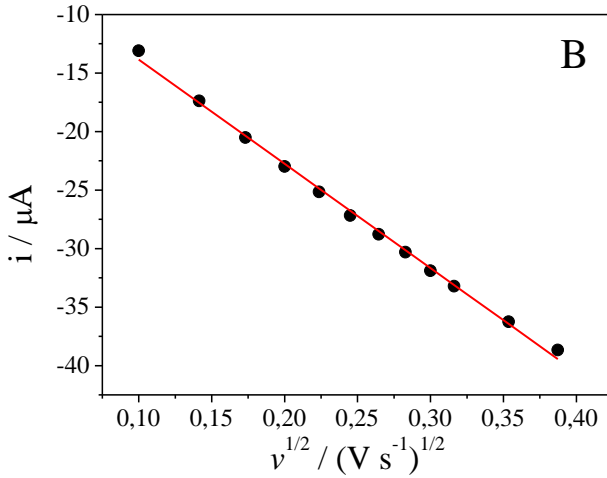
Portanto, segundo as deduções acima, em processos difusionais a inclinação do gráfico de \log de i_{pr} vs. $\log v$ é igual a 0,5, enquanto para processos adsortivos, é obtida inclinação de 1,0 para o mesmo gráfico.

Entretanto, inclinações com valores entre 0,5 e 1,0 indicam a ocorrência de processos mistos, controlados tanto por difusão quanto por adsorção (SHIH et al., 2004).

Plotando-se um gráfico da correlação entre o $\log i_{pr}$ vs. $\log v$, mostrado na Figura 25C, verifica-se a equação da reta como $\log i_{pr} = 1,9221 + 0,401 \log v$ ($R^2 = 0,999$). O valor do coeficiente angular (0,41) próximo a 0,5 confirma o processo difusional, como visto anteriormente na relação entre i_{pr} vs. $v^{1/2}$.

Figura 25. (A) Voltamogramas cíclicos para o 4-nitrofenol $174 \mu\text{mol L}^{-1}$ sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ em tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) com variação da velocidade de varredura de $10 - 150 \text{ mV s}^{-1}$. (B) gráfico da i_{pr} vs. $v^{1/2}$ e (C) gráfico de $\log i_{pr}$ vs. $\log v$.





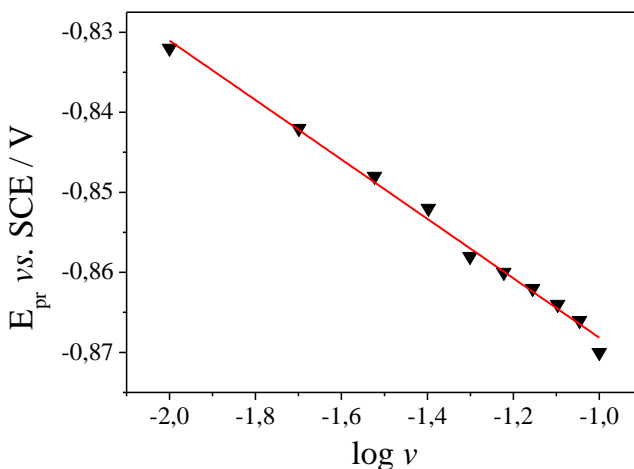
De acordo com a Equação de Laviron (BARD; FAULKNER, 2001), para uma reação eletroquímica irreversível, a relação entre o potencial de pico de redução (E_{pr}) e o $\log v$ é expresso por:

$$E_{pr} = E^0 + \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF} \right) \log \left(\frac{RTk^0}{\alpha nF} \right) + \left(\frac{2.303RT}{\alpha nF} \right) \log v$$

Equação 14

Onde E^0 é o potencial redox padrão, k^0 é a constante de velocidade da reação, α é o coeficiente de transferência de elétrons, n é o número de elétrons envolvidos na etapa determinante da reação, R , T e F são notações padrões ($R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = 296,15 \text{ K}$, $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$). De acordo com a correlação linear de E_{pr} vs. $\log v$ (Figura 26), o coeficiente angular de $-0,030372$, é igual a $2,303RT/\alpha nF$. Desta maneira pôde-se determinar o número de elétrons (n) envolvidos na semi-reação de redução do 4-nitrofenol sobre a superfície do GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻, sendo n igual a 3,87, o qual pode-se considerar um valor muito próximo a 4, considera-se que $n = 4$ e estão envolvidos na semi-reação de redução do 4-nitrofenol.

Figura 26. Correlação de E_{pr} vs. $\log v$ do GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ na presença de $174 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol.



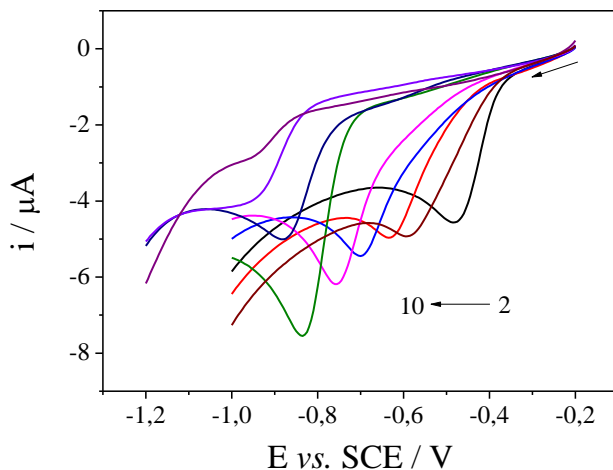
5.4.2 Efeito de pH

Para verificar o efeito de pH no comportamento eletroquímico do 4-nitrofenol e propor um mecanismo de reação na superfície do GCE/Ag-Si4Pic+NO₃⁻, foi realizado um estudo utilizando voltametria linear, com tampão B-R 0,10 mol L⁻¹, em uma faixa de valores de pH entre 2,0 e 10.

Como mostrado na Figura 27, entre os valores de pH de 2,0 e 7,0 há um deslocamento do potencial de pico de redução para valores mais negativos. Verifica-se a obtenção de uma melhor resposta em pH 7,0 em concordância com o valor de pKa do 4-nitrofenol de 7,15 (MARTELL; SMITH, 1976), uma vez que em valores de pH maiores que 8, haverá em sua maioria a presença da espécie desprotonada do 4-nitrofenol, afetando a reatividade do grupo nitro. Verifica-se uma diminuição da resposta de corrente nos valores de pH 8,0 a 10,0. O mesmo já foi observado por Gerent et al. e Yao et al. (YAO et al., 2015; GERENT et al., 2017).

Os próximos estudos nas seções posteriores serão realizados em pH 7,0 para obtenção de melhores resultados.

Figura 27. Voltamogramas lineares para 32 μmol L⁻¹ de 4-nitrofenol sobre o GCE/Ag-Si4Pic+NO₃⁻ em tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH (2-10).

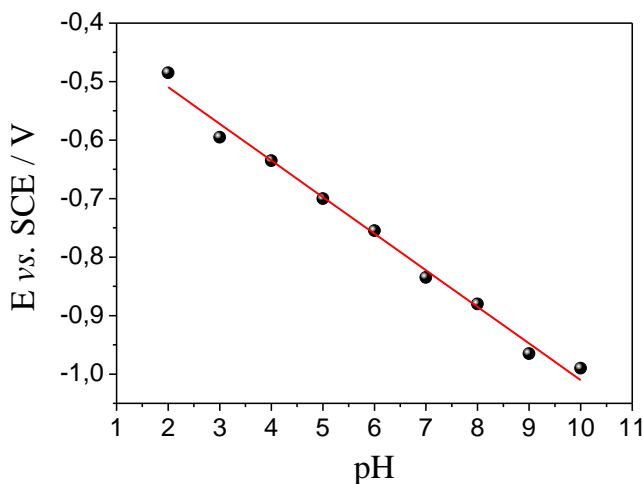


No gráfico de E vs. pH, mostrado na Figura 28, verifica-se uma relação linear com equação da reta $E \text{ (V)} = -0,062 \text{ pH} - 0,384$ ($R^2 =$

0,990). Observa-se um valor de coeficiente angular (62 mV) próximo ao característico de processos que envolvam o mesmo número de prótons e elétrons (59,2 mV), sugerindo então um processo com n prótons e n elétrons (BARD; FAULKNER, 2001).

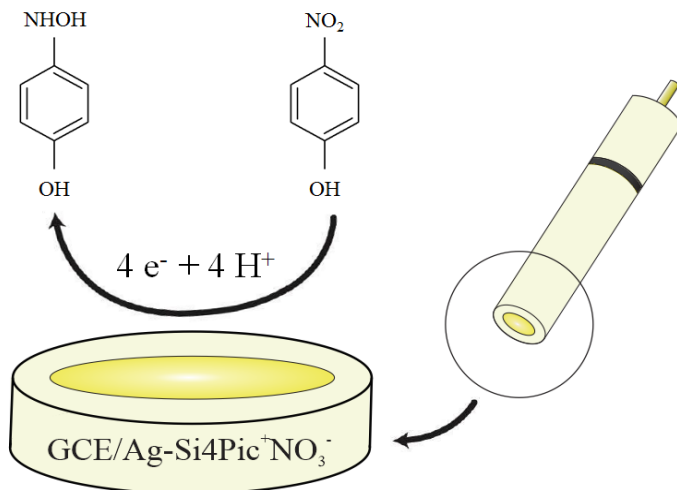
Como visto na Figura 26, que indica o número de elétrons envolvidos na semi-reação de redução, sendo n igual a 4, sugere-se que o mecanismo de redução do 4-nitrofenol na superfície do GCE/Ag-Si₄Pic⁺NO₃⁻ envolve 4 prótons e 4 elétrons. Como já havia sido observado por Liu et al., Mhammedi et al., Xu et al. e está representado na Figura 29 (LIU et al., 2009; MHAMMEDI et al., 2009; XU et al., 2011).

Figura 28. Variação dos potenciais de pico de redução em função do pH do eletrólito.



A Figura 29 ilustra o mecanismo proposto na superfície do GCE/Ag-Si₄Pic⁺NO₃⁻.

Figura 29. Mecanismo da reação de redução do 4-nitrofenol na superfície do GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻.

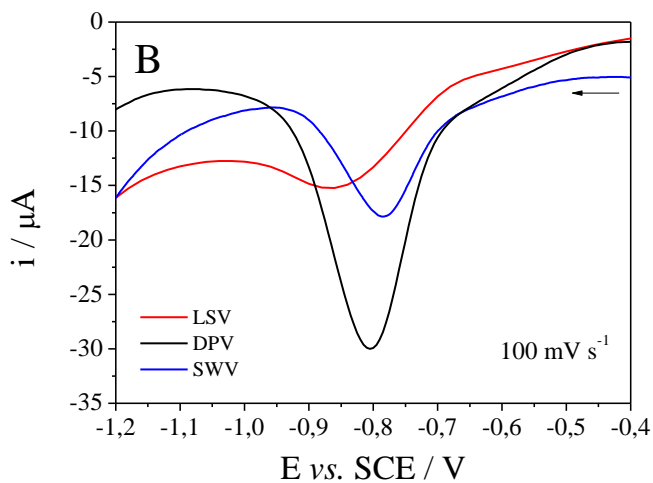
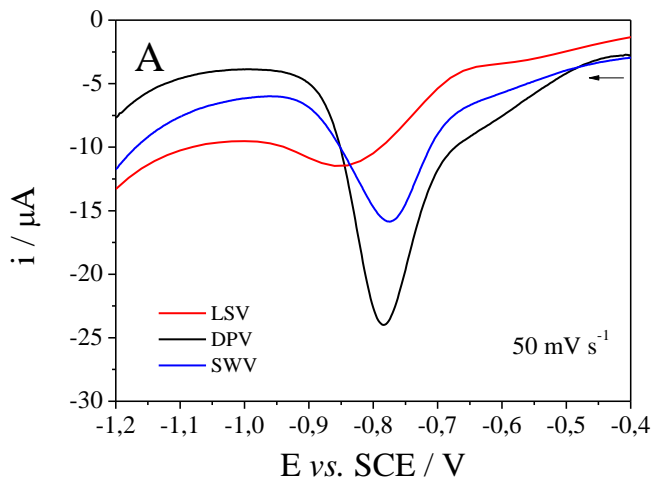


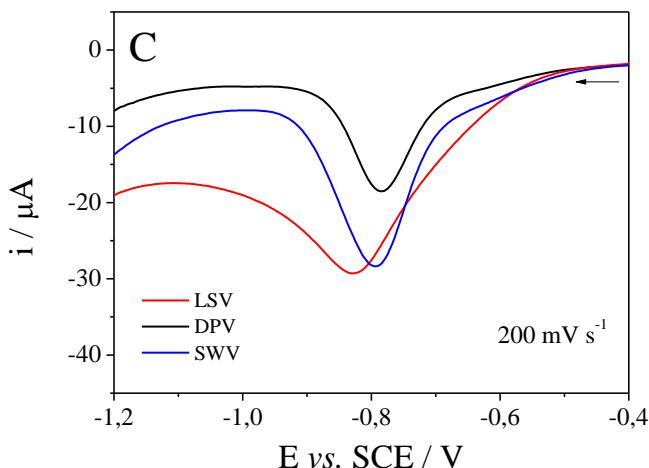
5.4.3 Seleção da técnica voltamétrica e otimização dos parâmetros experimentais

Foram avaliados três diferentes técnicas voltamétricas com o objetivo de obter-se a melhor resposta analítica, sendo elas: voltametria linear (LSV), de pulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV), em diferentes velocidades de varredura, como pode ser observado na Figura 30.

A obtenção das velocidades de varreduras desejadas se dá pela manipulação de parâmetros experimentais de cada técnica. Na SWV, o produto dos valores de frequência e incremento, resultam na velocidade de varredura da técnica.

Figura 30. Voltamogramas para o 4-nitrofenol ($174 \mu\text{mol L}^{-1}$) sobre a superfície do GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻, em tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0) utilizando as técnicas de DPV, LSV e SWV, em diferentes velocidades de varredura: (A) 50 mV s^{-1} , (B) 100 mV s^{-1} e (C) 200 mV s^{-1} .





Em velocidades baixa e intermediária, de 50 e 100 mV s^{-1} , observou-se com a LSV um sinal voltamétrico alargado e pouco definido. Já a DPV, mostrou-se mais sensível em relação as outras duas técnicas estudadas. Entretanto, em velocidade mais alta (200 mV s^{-1}), verificou-se que a SWV apresentou uma resposta de corrente maior em relação as outras técnicas verificadas.

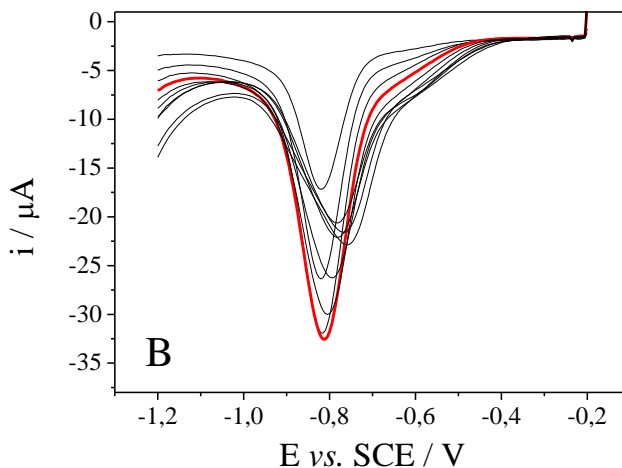
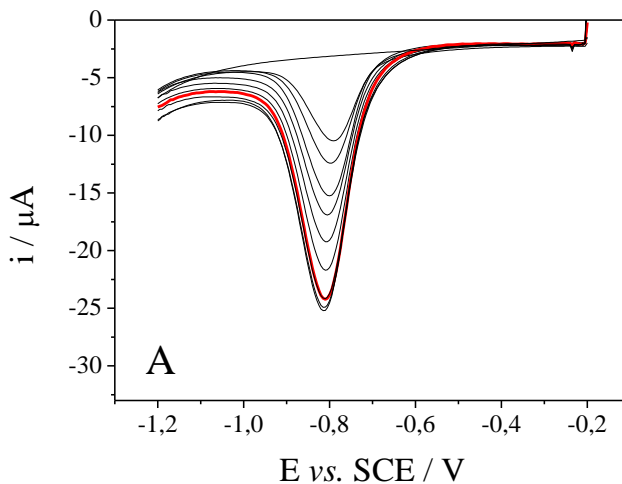
Comportamento semelhante já havia sido verificado por Christie e colaboradores, que estudaram os aspectos teóricos da SWV, por toda a extensão da faixa de potencial de interesse (de 200 a -200 mV) utilizando um eletrodo gotejante de mercúrio. Os autores verificaram que em velocidades de varredura maiores que 200 mV s^{-1} , a técnica de SWV apresenta melhores resultados para processos irreversíveis (CHRISTIE et al., 1977).

Com intuito de realizar análises mais rápidas e aumentar a frequência analítica, optou-se pela utilização da técnica de SWV.

Com a técnica de SWV, escolhida para a determinação, otimizou-se os parâmetros experimentais, sendo eles: frequência de aplicação dos pulsos (f : 10 – 100 Hz), amplitude de pulso (a : 10 – 100 mV) e incremento de potencial (ΔE s: 1-10 mV). O efeito dos parâmetros foi investigado utilizando 174 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol, em tampão B-R 0,1 mol L^{-1} (pH 7,0). Como podem ser observados na Figura 31, os melhores resultados foram obtidos em frequência de 70 Hz, amplitude de 40 mV e incremento

de 3 mV. Os parâmetros experimentais otimizados para serem utilizados na determinação de 4-nitrofenol estão resumidos na Tabela 5.

Figura 31. Voltamogramas de SWV para otimização de parâmetros experimentais, variando a (A) frequência (10 – 100 Hz), mantendo a e ΔE_s fixos; (B) amplitude (10 – 100 mV s⁻¹), mantendo f (70 Hz) e ΔE_s fixos; e (C) incremento (1 – 10 mV), mantendo f (70 Hz) e a (40 mV) fixos.



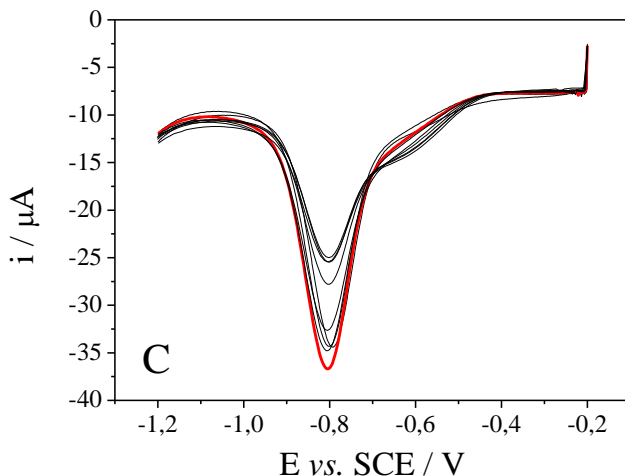


Tabela 5. Otimização dos parâmetros experimentais para o 4-nitrofenol.

Parâmetro	Intervalo	Valor escolhido
pH	2,0 – 10,0	7,0
Frequência (f)	10 – 100 Hz	70 Hz
Amplitude (a)	10 – 100 mV	40 mV
Incremento (ΔE_s)	1 – 10 mV	3 mV

5.4.4 Curva de calibração do 4-nitrofenol

Para realizar a determinação de 4-nitrofenol em soluções aquosas, obteve-se primeiramente a curva de calibração utilizando as condições experimentais otimizadas da SWV. A Figura 32 mostra os voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de 4-nitrofenol e a curva de calibração. Observam-se picos de redução bem definidos, evidenciando que a intensidade de corrente aumenta linearmente com a concentração de analito na faixa de 2,75 a 31,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$.

A curva de calibração média ($n = 5$) apresenta a seguinte equação linear: $i_{pr} (\mu\text{A}) = -0,349 [4\text{-nitrofenol}] - 1,434 \times 10^{-7}$ ($R^2 = 0,998$). Os limites de detecção (do inglês, *limit of detection*, LOD) e quantificação

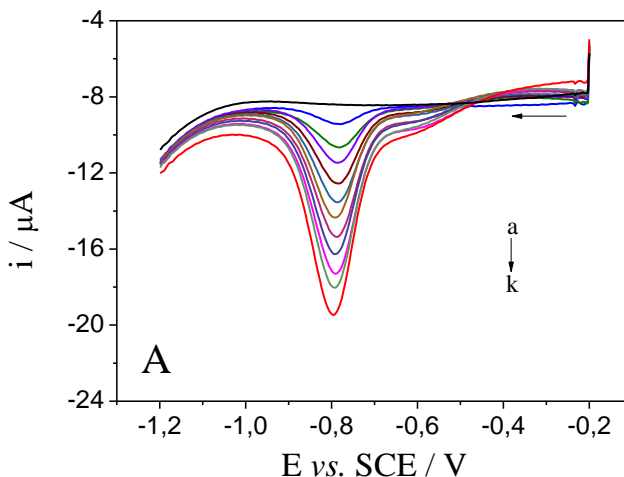
(do inglês, *limit of quantification*, LOQ) foram calculados utilizando as seguintes expressões, segundo a ANVISA (BRASIL, 2003):

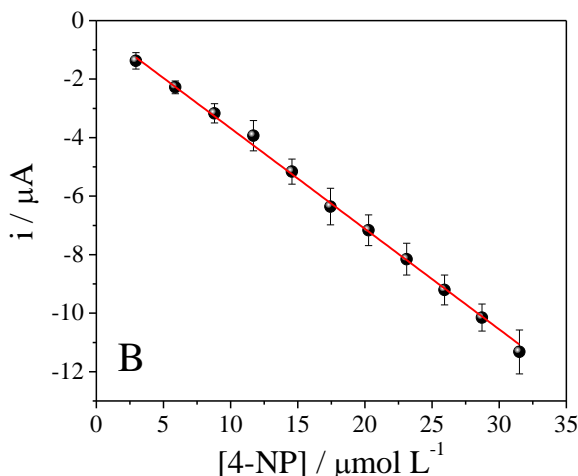
$$LOD = \frac{3,3 DP}{a} \quad \text{Equação 15}$$

$$LOQ = \frac{10 DP}{a} \quad \text{Equação 16}$$

Onde DP representa o valor do desvio padrão do coeficiente linear da equação da reta e a representa o coeficiente angular da reta. Os valores obtidos foram de $LOD = 0,916 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $LOQ = 2,77 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 32. (A) Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de 4-nitrofenol: (a) 2,75; (b) 5,88; (c) 8,79; (d) 11,7; (e) 14,6; (f) 17,4; (g) 20,3; (h) 23,1; (i) 25,9; (j) 28,7; (k) $31,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0). (B) Curva de calibração média ($n=5$) para o 4-nitrofenol ($f = 70 \text{ Hz}$, $a = 40 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 3 \text{ mV}$).





A Tabela 6 apresenta resumidamente os parâmetros analíticos obtidos na construção da curva de calibração para a detecção de 4-nitrofenol, utilizando o GCE/AgSi4Pic⁺NO₃⁻.

Tabela 6. Parâmetros analíticos da curva de calibração para 4-nitrofenol.

Parâmetro	Valor
Potencial de pico (V)	-0,79
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	2,75 – 31,5
Coefficiente de correlação (R^2)	0,998
Coefficiente angular ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	-0,349
DP do coeficiente angular (μA)	0,005
Coefficiente linear (μA)	$-1,434 \times 10^{-7}$
DP do coeficiente linear (μA)	$9,7 \times 10^{-8}$
Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	0,916
Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	2,77

A Tabela 7 mostra uma comparação do desempenho do eletrodo proposto para determinação de 4-nitrofenol com outros eletrodos modificados relatados na literatura. Verifica-se que o GCE/Ag-

Si4Pic⁺NO₃⁻ apresentou LOD bastante promissor para aplicações em amostras reais.

Tabela 7. Comparação do desempenho do GCE/AgSi4Pic⁺NO₃⁻ com outros eletrodos modificados.

Eletrodo	Método	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
GCE/MWNTs	LSV	4 – 200	0,4	LUO et al., 2008
GCE/Nano-Au	SDV	50 – 1000	8,0	CHU et al., 2011
CPE/CD-SBA	DPV	2 – 14	0,1	XU et al., 2011
GCE/CD-RGO	DPV	7 – 70	0,36	LIU et al., 2012
GCE/OMCs	DPV	2 – 90	0,1	ZHANG et al., 2013
GCE/AuSi4Pic ⁺ Cl ⁻	DPV	0,1 – 1,5	0,046	SILVA et al., 2014
GE/Poly(p-ABSA)	CV	3 – 700	0,3	YAO et al., 2015
rGO-Ag nanocomposite	AMP	1 – 10	0,32	NOOR et al., 2016
GCE/AgNWs@PANI	DPV	0,6 – 32	0,052	ZHANG et al., 2017
GCE/Ag-Si4Pic ⁺ NO ₃ ⁻	SWV	2,75 – 31,5	0,92	Este trabalho

GCE/MWNTs – Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono;

GCE/Nano-Au – Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro;

CPE/CD-SBA – Eletrodo de pasta de carbono modificado sílica mesoporosa funcionalizada com β -ciclodextrina;

GCE/CD-RGO – Eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno reduzido funcionalizado com β -ciclodextrina;

GCE/OMCs – Eletrodo de carbono vítreo modificado com carbono mesoporoso ordenado;

GCE/AuSi4Pic⁺Cl⁻ – Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas pelo silsesquioxano iônico Si4Pic⁺Cl⁻;

GE/Poly(p-ABSA) – Eletrodo de grafite modificado com poli(ácido sulfônico p-aminobenzeno);

CV – Voltametria cíclica;

rGO-Ag nanocomposite – Nanocompósito de prata e óxido de grafeno reduzido;

AMP – Amperometria;

GCE/AgNWs@PANI – Eletrodo de carbono vítreo com compósito de nanofios de prata e polianilina.

O valor de LOD de $0,92 \mu\text{mol L}^{-1}$ representa que o eletrodo modificado com Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ pode detectar 4-nitrofenol em soluções aquosas em concentrações acima de $0,13 \text{ mg L}^{-1}$. Este resultado, quando comparado aos valores do Quadro 1, indica que este sensor pode ser utilizado para o controle dos teores máximos de fenóis permitidos em água de efluentes.

5.4.5 Curva de calibração do 4-nitrofenol

Com o objetivo de realizar uma detecção simultânea de dois isômeros do nitrofenol, foi obtida a curva de calibração também para o 2-nitrofenol. Utilizando os parâmetros previamente otimizados para a SWV, obteve-se uma curva de calibração, apresentada na Figura 33, onde a corrente varia linearmente com a concentração entre $3,35$ a $38,9 \mu\text{mol L}^{-1}$, com equação da reta: $i (\mu\text{A}) = -0,214 [2\text{-nitrofenol}] - 1,243 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0,997$).

Os parâmetros analíticos obtidos na construção da curva de calibração, os quais foram utilizados para calcular LOD e LOQ, estão apresentados na Tabela 8. A partir destes dados e das Equações 7 e 8, os limites foram calculados, obtendo-se os valores $\text{LOD} = 2,10 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\text{LOQ} = 6,38 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Figura 33. (A) Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de 2-nitrofenol: (a) 3,35; (b) 6,68; (c) 9,99; (d) 13,2; (e) 16,5; (f) 19,8; (g) 23,0; (h) 26,2; (i) 29,4; (j) 32,6; (k) 35,8; (l) 38,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). (B) Curva de calibração média (n=3) para o 2-nitrofenol (f = 70 Hz, a = 40 mV e $\Delta E_s = 3$ mV).

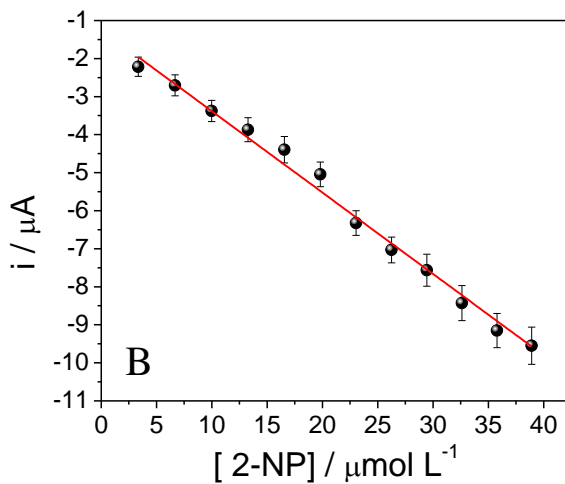
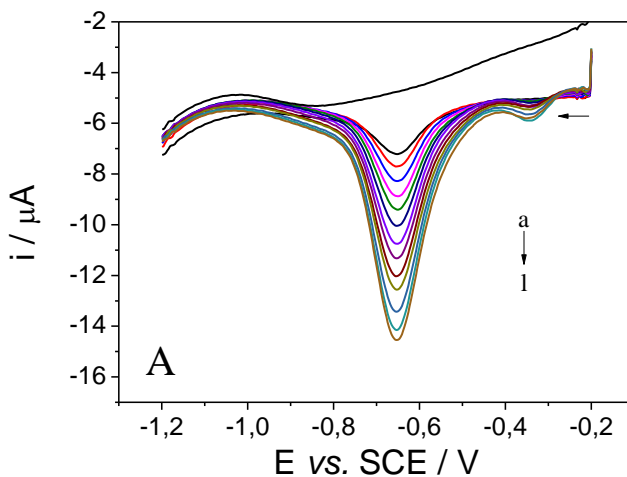


Tabela 8. Parâmetros analíticos da curva de calibração para 2-nitrofenol.

Parâmetro	Valor
Potencial de pico (V)	- 0,65
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	3,35 – 38,9
Coefficiente de correlação (R^2)	0,989
Coefficiente angular ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	- 0,214
DP do coeficiente angular (μA)	0,007
Coefficiente linear (μA)	- 1,243 x 10^{-6}
DP do coeficiente linear (μA)	1,367 x 10^{-7}
Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	2,10
Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	6,38

5.4.6 Detecção analítica simultânea de 4-nitrofenol e 2-nitrofenol

A resposta eletroquímica do 4-nitrofenol foi avaliada na presença de uma concentração fixa de 2-nitrofenol ($16,5 \mu\text{mol L}^{-1}$) utilizando o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ através dos parâmetros previamente otimizados para a voltametria de SWV, em faixa linear de $4,87 \mu\text{mol L}^{-1}$ a $51,2 \mu\text{mol L}^{-1}$. Conforme mostrado na Figura 34, observam-se dois picos de redução bem definidos. O primeiro pico, em - 0,8 V, refere-se à redução do 4-nitrofenol e o segundo em - 0,65 V está relacionado à redução do 2-nitrofenol. O valor de i_{pr} do 4-nitrofenol aumenta linearmente com o aumento de concentração, enquanto o valor de i_{pc} para o 2-nitrofenol se mantém constante até a adição de $36,3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol. Para valores acima desta concentração, a presença de 2-nitrofenol, interfere na determinação de 4-nitrofenol. A curva de calibração obtida fornece a seguinte equação de reta: $i (\mu\text{A}) = - 0,222 [\text{4-nitrofenol}] - 1,388 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0,998$).

Os valores de LOD e LOQ calculados são de $1,63 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $4,95 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Todos os parâmetros obtidos na curva de calibração estão resumidos na Tabela 9.

Figura 34. (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o 4-nitrofenol (a) 4,87; (b) 10,6; (c) 15,9; (d) 21,1; (e) 26,2; (f) 31,3; (g) 36,3; (h) 41,7; (i) 46,3; (j) 51,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na presença de 2-nitrofenol (16,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). (B) Curva de calibração (n=1) para 4-nitrofenol utilizando $f = 70$ Hz, $a = 40$ mV e $\Delta E_s = 3$ mV.

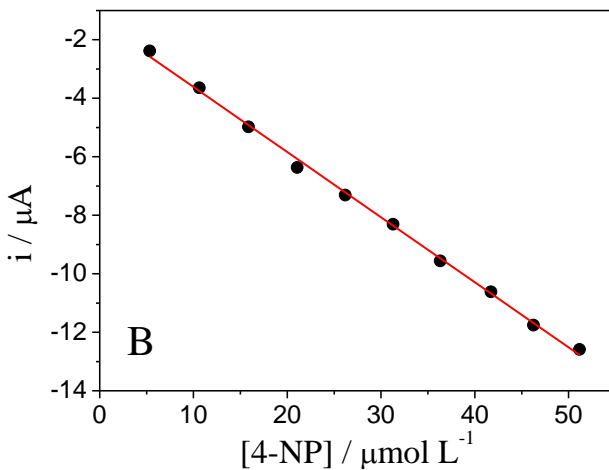
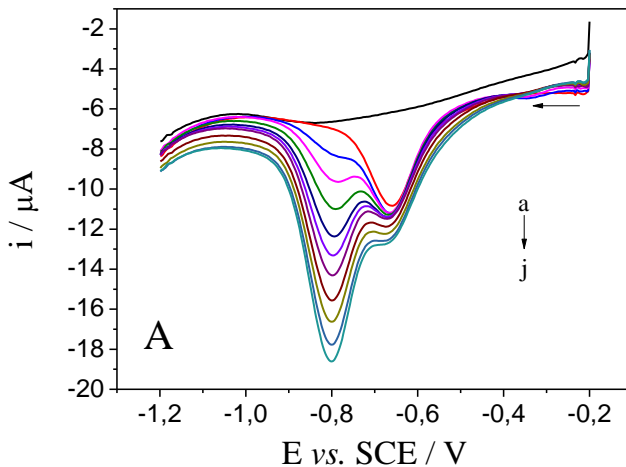


Tabela 9. Parâmetros analíticos da curva de calibração para 4-nitrofenol na presença de uma concentração fixa de 2-nitrofenol ($16,5 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Parâmetro	Valor
Potencial de pico (V)	- 0,80
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	4,87 – 51,2
Coefficiente de correlação (R^2)	0,998
Coefficiente angular ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	- 0,222
DP do coeficiente angular (μA)	0,003
Coefficiente linear (μA)	- $1,388 \times 10^{-6}$
DP do coeficiente linear (μA)	$0,110 \times 10^{-6}$
Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,63
Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	4,95

Na Figura 35, observa-se a resposta eletroquímica do 2-nitrofenol na presença de uma concentração fixa de 4-nitrofenol ($16,1 \mu\text{mol L}^{-1}$) sobre a superfície do eletrodo modificado, utilizando voltametria de SWV, em faixa linear de 4,21 a $52,6 \mu\text{mol L}^{-1}$. Observam-se dois picos de redução definidos. Verifica-se que o valor de i_{pc} para o 2-nitrofenol aumenta linearmente com o aumento da concentração, enquanto o valor de i_{pc} para o 4-nitrofenol permaneceu constante. A curva de calibração obtida pode ser expressa por: $i_{cp} (\mu\text{A}) = - 0,254 [2\text{-nitrofenol}] - 2,381 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0,998$). Os valores de LOD e o LOQ calculados são de $1,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $4,26 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Os parâmetros analíticos obtidos a partir da curva de calibração estão mostrados na Tabela 10.

Figura 35. (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o 2-nitrofenol (a) 4,21; (b) 10,9; (c) 1,6,3; (d) 21,6; (e) 26,9; (f) 32,1; (g) 37,3; (h) 42,5; (i) 47,5; (j) 52,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na presença de 4-nitrofenol (16,1 $\mu\text{mol L}^{-1}$) sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). (B) Curva de calibração (n=1) utilizando f = 70 Hz, a = 40 mV e $\Delta E_s = 3$ mV.

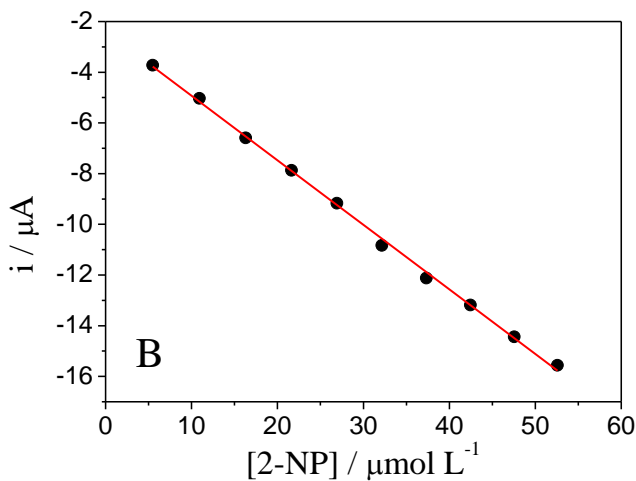
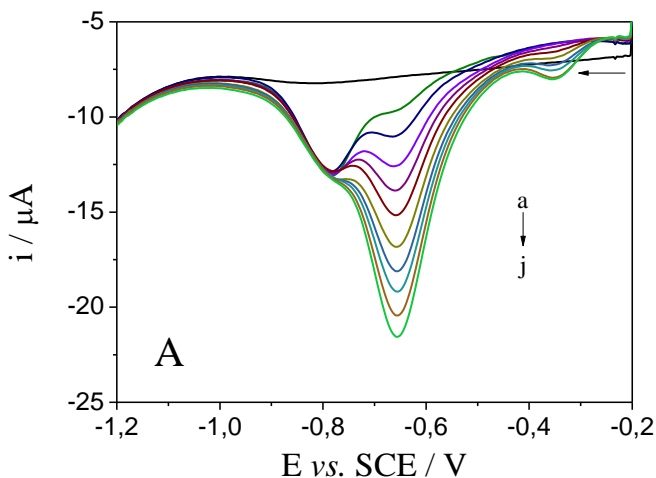


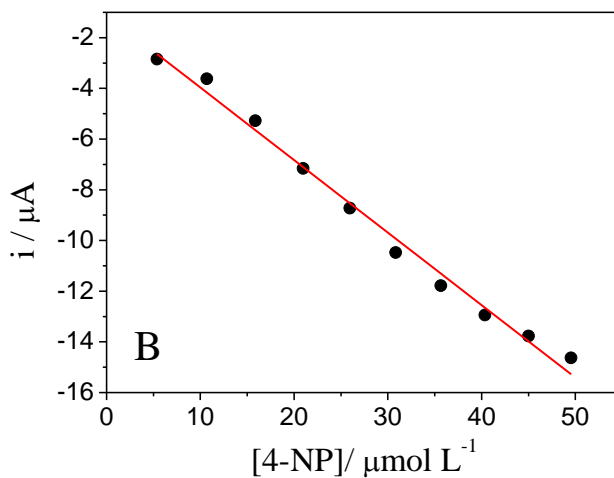
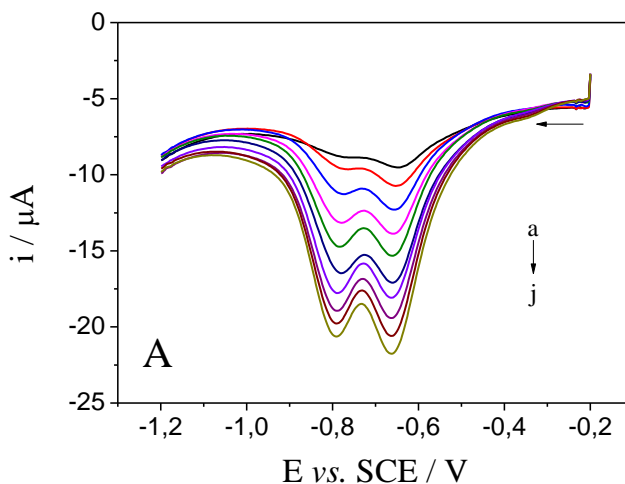
Tabela 10. Parâmetros analíticos da curva de calibração para 2-nitrofenol na presença de uma concentração fixa de 4-nitrofenol ($16,1 \mu\text{mol L}^{-1}$).

Parâmetro	Valor
Potencial de pico (V)	- 0,65
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	4,21 – 52,6
Coefficiente de correlação (R^2)	0,998
Coefficiente angular ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	- 0,254
DP do coeficiente angular (μA)	0,003
Coefficiente linear (μA)	- 2,381 x 10^{-6}
DP do coeficiente linear (μA)	0,109 x 10^{-6}
Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	1,4
Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	4,26

Posteriormente, realizou-se a determinação simultânea dos isômeros do nitrofenol. A Figura 36 mostra os voltamogramas de SWV para 4-nitrofenol e 2- nitrofenol em diferentes concentrações, entre 5,40 e 49,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o 4-nitrofenol, e entre 5,5 e 50,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o 2-nitrofenol. Verifica-se que as intensidades de corrente aumentam linearmente com o aumento de concentração, para ambos os isômeros. A curva de calibração do 4-nitrofenol forneceu a equação de reta: $i (\mu\text{A}) = - 0,286 [4\text{nitrofenol}] - 1,11 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0,989$), e a curva de calibração do 2-nitrofenol pode ser expressa por: $i (\mu\text{A}) = - 0,278 [2\text{-nitrofenol}] - 1,83 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0,997$).

Os valores de LOD e LOQ calculados para o 4-nitrofenol foram de 3,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 10,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. Os limites calculados para o 2-nitrofenol, foram de LOD = 2,02 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e LOQ = 6,12 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Todos os parâmetros obtidos a partir das curvas de calibração estão apresentados na Tabela 11.

Figura 36. (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos para o 4-nitrofenol (a) 5,39; (b) 10,6; (c) 15,9; (d) 20,9; (e) 25,9; (f) 30,8; (g) 35,7; (h) 40,4; (i) 45; (j) 49,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ na presença de 2-nitrofenol (a) 5,54; (b) 10,9; (c) 16,3; (d) 21,5; (e) 26,6; (f) 31,7; (g) 36,6; (h) 41,4; (i) 46,2; (j) 50,9 $\mu\text{mol L}^{-1}$ sobre o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ com tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0). (B) Curva de calibração (n=1) do 4-nitrofenol e (C) curva de calibração do 2-nitrofenol.



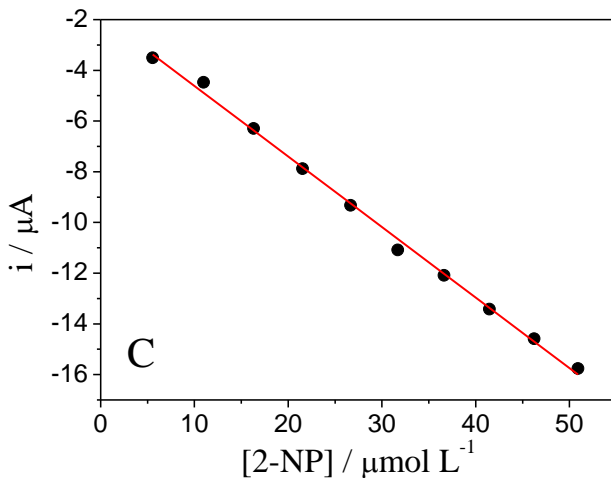


Tabela 11. Parâmetros analíticos das curvas de calibração obtidas na detecção simultânea de 4-nitrofenol e 2-nitrofenol.

Parâmetro	Valor	
	4-nitrofenol	2-nitrofenol
Potencial de pico (V)	-0,79	-0,66
Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	5,39 – 49,5	5,54 – 50,9
Coefficiente de correlação (R^2)	0,989	0,996
Coefficiente angular ($\mu\text{A L mol}^{-1}$)	-0,286	-0,278
DP do coeficiente angular (μA)	0,009	0,005
Coefficiente linear (μA)	$-1,11 \times 10^{-6}$	$-1,83 \times 10^{-6}$
DP do coeficiente linear (μA)	$0,312 \times 10^{-6}$	$0,170 \times 10^{-6}$
Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	3,6	2,0
Limite de quantificação ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	10,9	6,1

5.4.7 Determinação de 4-nitrofenol em amostra real

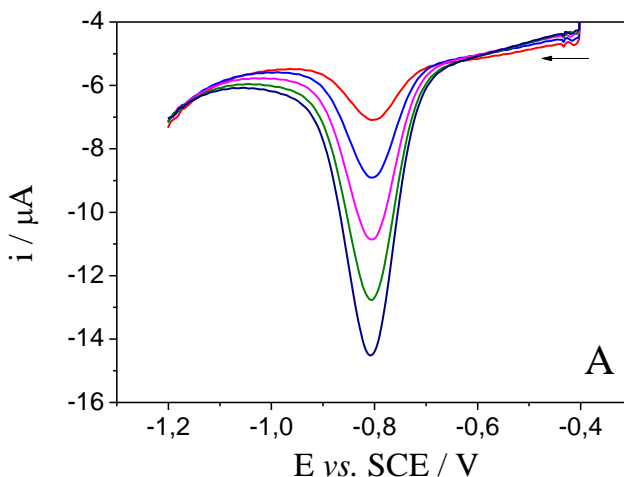
A determinação voltamétrica de 4-nitrofenol foi realizada em uma amostra de água de rio, pelo método da adição de padrão por adição de alíquotas de solução padrão de 4-nitrofenol na célula eletroquímica contendo 9,0 mL de solução tampão B-R (pH 7,0) e 1,0 mL de amostra.

Verificou-se que a concentração de 4-nitrofenol presente nesta amostra se encontra abaixo do limite de detecção do método utilizado.

Na Figura 37, verifica-se os voltamogramas obtidos pela técnica de SWV, os quais apresentam picos definidos em $-0,8$ V, e observa-se também que as intensidades das correntes de pico aumentam linearmente com o aumento da concentração de 4-nitrofenol.

Na Figura 37B esta apresentada a curva de adição de padrão para o ensaio de recuperação. A equação da reta obtida pode ser expressa por: i (μA) = $0,161$ [4nitrofenol] - $0,708 \times 10^{-6}$ ($R^2 = 0,993$). A determinação foi feita em triplicata, e verificou-se que foi encontrado $4,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ do 4-nitrofenol, obtendo-se uma boa recuperação, de $95,86\%$ ($\pm 0,9$).

Figura 37. (A) Voltamogramas de onda quadrada e (B) ensaio de recuperação para amostra de água de rio na presença de $4,4 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol.



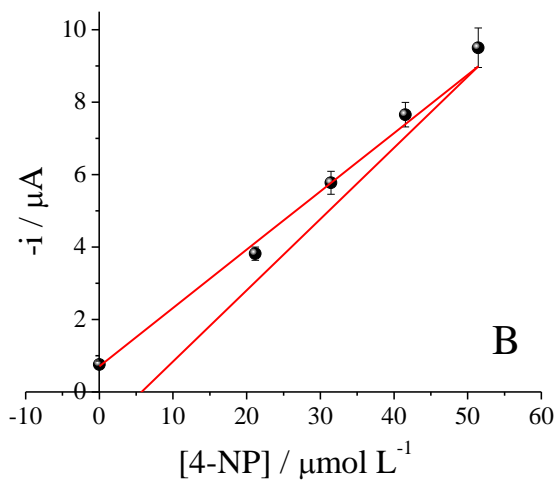


Tabela 12. Ensaio de recuperação para 4-nitrofenol em amostras de água de rio (n=3).

Amostra	Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperação (%)
Água de rio	4,59	4,40	95,86

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foi realizada a síntese e caracterização de um silsesquioxano iônico solúvel em meio aquoso, a partir de titulação potenciométrica, análise termogravimétrica e pelas técnicas espectroscópicas de NMR de ^{13}C e ^{29}Si , FTIR e UV-Vis.

Utilizou-se o $\text{Si4Pic}^+\text{NO}_3^-$ como estabilizante na síntese de nanopartículas de prata e obteve-se um nanomaterial de diâmetro médio de 3 nm, de formato esférico e com boa dispersão. Devido à matriz do silsesquioxano e à presença de cargas positivas espalhadas ao longo da superfície do material, o mesmo tem a capacidade de estabilizar as nanopartículas de forma eletroestérica.

Foram modificados eletrodos de carbono vítreo com o silsesquioxano e com as nanopartículas de prata. Constatou-se que o eletrodo contendo as nanopartículas apresenta menor resistência à transferência de carga, tornando seu uso mais promissor à aplicação analítica, por exemplo.

O eletrodo GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ foi utilizado na detecção de 4-nitrofenol, pela redução do analito em pH 7,0. Verificou-se que este eletrodo apresentou melhor atividade eletroquímica frente ao 4-nitrofenol quando comparado ao eletrodo modificado somente com o Si4Pic⁺NO₃⁻ e ao eletrodo sem modificação. O mecanismo proposto para a redução do 4-nitrofenol na superfície do GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ foi de uma reação irreversível, difusional e com a transferência de quatro elétrons e quatro prótons.

A aplicação eletroanalítica foi realizada através de voltametria de onda quadrada e, a partir dos parâmetros otimizados, construiu-se a curva de calibração com resposta de corrente linear na faixa de 2,75 a 31,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 4-nitrofenol, apresentando limites de detecção e de quantificação razoáveis quando comparados a outros eletrodos reportados na literatura. O eletrodo modificado apresenta potencial para a detecção simultânea dos isômeros 2 e 4-nitrofenol e foi utilizado na determinação de 4-nitrofenol em amostras de água de rio a partir do método de adição de padrão. Um ensaio de recuperação, em um nível, apresentou resultados satisfatórios.

Desta maneira, o GCE/Ag-Si4Pic⁺NO₃⁻ mostrou-se um candidato promissor para a determinação de 4-nitrofenol em soluções aquosas, devido a importância da quantificação deste composto, visto que é um dos poluentes prioritários nos EUA e no Brasil.

PERSPECTIVAS

- Desenvolver um eletrodo mais sensível com o mesmo material, visando a aplicação em amostras reais coletadas em regiões de fronteira;
- Verificar a exatidão a partir de um ensaio de recuperação em mais níveis de concentração e/ou por comparação ao método oficial (UV-Vis);
- Determinar a concentração de isômeros de nitrofenóis em matrizes de revelações, ainda utilizadas em laboratórios fotográficos;
- Imobilizar as nanopartículas em novos materiais híbridos, visando diferentes aplicações, tais como catálise heterogênea, adsorção e antimicrobiais;

7 REFERÊNCIAS

AGNIHOTRI, S.; MUKHERJI, S.; MUKHERJI, S. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5-100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy. *The Royal Society of Chemistry*, v. 4, p. 3974-3983, 2014.

ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo sol-gel na construção de biossensores. *Química Nova*, v. 25, n. 5, p. 835-841, 2002.

ANDREOTTI, E. I. S.; GUSHIKEM, Y. Adsorption and structure of metal ion complexes with piperazine groups grafted on silica gel surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 142, n. 01, p. 97-102, 1991.

ANTONI, L. O. de; MENEZES, E. W. de; LOGUERCIO, L. F.; RODRIGUES, M. R. F.; ANDRADE, R. L. de; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; SANTOS, J. F. L.; SANTOS, M. J. L. Ionic silsesquioxane-capped Au nanoparticle powders: Application in P3HT/PCBM solar cells and the effect of the capping layer on surface plasmon dumping. *Materials Chemistry and Physics*, v. 206, p. 204-212, 2018.

ARENAS, L. T.; LIMA, E. C.; SANTOS Jr, A. A.; VAGHETTI, J. C. P.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Use of statistical design experiments to evaluate the sorption capacity of 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane/silica chloride for Cr(VI) adsorption. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 297, p. 240-248, 2007.

ARGUELLO, J.; MAGOSSO, H. A.; CANEVARI, T. C.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Activity of SiDbCl in the Electrooxidation of Ascorbic Acid, Dopamine, and Uric Acid. *Electroanalysis*, v. 23, n. 2, p. 334-338, 2011.

AULER, L. M. L. A.; SILVA, C. R.; COLLINS, K. E.; COLLINS, C. H. New stationary phase for anion-exchange chromatography. *Journal of Chromatography A*, v. 1073, p. 147-153, 2005.

BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.

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

BÖNNEMANN, H. e NAGABHUSHANA, K. S. *Metal Nanoclusters: Synthesis and Strategies for their Size Control*, In: TOSHIMA, N., SCHMID, G. E CORAIN, B. (Ed.). *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, 1st ed. Elsevier Science, p. 21-48, 2008.

BRASIL, Resolução (RE) nº 899, de 29 de maio de 2003. "Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos". *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 02 de junho de 2003.

BRASIL. Resolução da Diretoria Colegiada (RDC) no 56, de 11 de dezembro de 2015. *Diário Oficial da União*, no 238, de 14 de dezembro de 2015.

BRAVO, R.; CALTABIANO, L. M.; FERNANDEZ, C.; SMITH, K. D.; GALLEGOS, M.; WHITEHEAD Jr, R. D.; WEERASEKERA, G.; RESTREPO, P.; BISHOP, A. M.; PEREZ, J. J.; NEEDHAM, L. L.; BARR, D. B. Quantification of phenolic metabolites of environmental chemicals in human urine using gas chromatography-tandem mass spectrometry and isotope dilution quantification. *Journal of Chromatography B*, v. 820, p. 229-236, 2005.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. *Sol Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. San Diego: Academic Press, 1990.

CANEVARI, T. C.; RAYMUNDO-PEREIRA, P. A.; LANDERS, R.; MACHADO, S. A. S.; Direct Synthesis of Ag Nanoparticles Incorporated on a Mesoporous Hybrid Materials as a Sensitive Sensor for the Simultaneous Determination of Dihydroxybenzenes Isomers. *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 5746-5754, 2013.

CARMO, D. R.; SILVESTRINI, D. R.; BARUD, H. S.; DIAS FILHO, N. L.; BICALHO, U. O.; SOARES, L. A. A silsesquioxane organically modified with 4-amino-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazole-3-thiol: thermal

behavior and its electrochemical detection of sulfhydryl compounds. *Journal of Nanomaterials*, v. 2014, p. 1-11, 2014.

CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square Wave Voltammetry at the Dropping Mercury Electrode: Theory. *Analytical Chemistry*, v. 49, p. 1899-1903, 1977.

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

CONAMA. Resolução N. 357, de 17 de março de 2005. Disponível em <<http://www.mma.gov.br/port/conama/>>, acessado em novembro de 2017.

CORAZZA, G.; MERIB, J.; MAGOSSO, H. A.; BITTENCOURT, O. T.; CARASEK, E. A hybrid material as a sorbent phase for the disposable pipette extraction technique enhances efficiency in the determination of phenolic endocrine-disrupting compounds. *Journal of Chromatography A*, v. 1513, p. 42-50, 2017.

DUCAMP-SANGUESA, C.; HERRERA-URBINA, R.; FIGLARZ, M. Synthesis and Characterization of Fine and Monodisperse Silver Particles of Uniform Shape. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 100, p. 272-280, 1992.

DONG, X.; JI, X.; WU, H.; ZHAO, L.; LI, J.; YANG, W. Shape Control of Silver Nanoparticles by Stepwise Citrate Reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 113, p. 6573-6576, 2009.

DONINI, C. A.; SILVA, M. K. L. da; SIMÕES, R. P.; CESARINO, I. Reduced graphene oxide modified with silver nanoparticles for the electrochemical detection of estriol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 809, p. 67-73, 2018.

DUPONT, J. From Molten Salts to Ionic Liquids: A “Nano” Journey. *Accounts of Chemical Research*, v. 44, n. 11, p. 1223-1231, 2011.

ELIAS, W. C.; EISING, R.; SILVA, T. R.; ALBUQUERQUE, B. L.; MARTENDAL, E. MEIER, L.; DOMINGOS, J. B. Screening the

Formation of the Silver Nanoparticles Using a New Reaction Kinetics Multivariate Analysis and Assessing Their Catalytic Activity in the Reduction of Nitroaromatic Compounds. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 118, n. 24, p. 12962-12971, 2014.

EPA. Toxic and Priority Pollutants Under Clean Water Act. Disponível em <<https://www.epa.gov/eg/toxic-and-priority-pollutants-under-clean-water-act>>, acessado em novembro de 2017 e janeiro de 2018.

FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; FIGLARZ, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *Materials Research Society Bulletin*, v. 14, p. 29-34, 1989.

FU, X.; WANG, Y.; WU, N.; GUI, L.; TANG, Y. Shape-Selective Preparation and Properties of Oxalate-Stabilized Pt Colloid. *Langmuir*, v. 18, p. 4619-4624, 2002.

FULMER, G. R.; MILLER, A. J. M.; SHERDEN, N. H.; GOTTLIEB, H. E.; NUDELMAN, A.; STOLZ, B. M.; BERCAW, J. E.; GOLDBERG, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics*, v. 29, p. 2176-2179, 2010.

GADENNE, B.; HESEMANN, P.; POLSHETTIWAR, V.; MOREAU, J. J. E. Highly ordered functional organosilicas by template-directed hydrolysis-polycondensation of chiral camphorsulfonamide precursors. *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 3697-3702, 2006.

GARCIA-MARTINEZ, J.; LINARES, N.; SINIBALDI, S.; CORONADO, E.; RIBERA, A. Incorporation of Pd nanoparticles in mesostructured silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, p. 170-177, 2009.

GERENT, G. G.; SPINELLI, A. Magnetite-platinum nanoparticles-modified glassy carbon electrode as electrochemical detector for nitrophenol isomers. *Journal of Hazardous Materials*, v. 330, p. 105-115, 2017.

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*, v. 80, p. 1593-1611, 2008.

HE, W.; AI, K.; JIANG, C.; LI, Y.; SONG, X.; LU, L. Plasmonic titanium nitride nanoparticles for in vivo photoacoustic tomography imaging and photothermal cancer therapy. *Biomaterials*, v. 132, p. 37-47, 2017.

HOWARD, P.H. (Ed.). *Handbook of Environmental Fate and Exposure Data for Organic Chemicals, Vol. III: Pesticides*. Lewis Publishers, Chelsea, MI, 1989.

IBAMA. *Produtos Agrotóxicos Comercializados no Brasil em 2009*. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>, acessado em janeiro de 2018.

IBAMA. *Boletim de Comercialização de Agrotóxicos e Afins – Histórico de Vendas 2000 – 2012*. Disponível em <<http://www.ibama.gov.br/agrotoxicos/relatorios-de-comercializacao-de-agrotoxicos>>, acessado em janeiro de 2018.

IUPAC. *GOLD BOOK, Versão 2.3.3, 2014*. Disponível em <<https://goldbook.iupac.org/>>, Acessado em novembro de 2017.

JIANG, L.; HU, J.; FOORD, J. S. Electroanalysis of Hydrogen Peroxide at Boron Doped Diamond Electrode Modified by Silver Nanoparticles and Haemoglobin. *Electrochimica Acta*, v. 176, p. 488-496, 2015.

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

JOSHI, D. N.; MANDAL, S.; KOTHANDRAMAN, R.; PRASATH, R. A. Efficient light harvesting in dye sensitized solar cells using broadband surface plasmon resonance of silver nanoparticles with varied shapes and sizes. *Materials Letters*, v. 193, p. 288-291, 2017.

KATRITZKY, A. R.; M. A.; PHIL, D.; Ph. D., B. Sc. The infrared spectra of heteroaromatic compounds. *Quarterly Reviews of the Chemical Society*, v. 13, p. 353-373, 1959.

KICKELBICK, G. Introduction of Hybrid Materials. In: *Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications*. New York: John Wiley & Sons, p. 1-47, 2007.

LESTARI, W. W.; WIBOWO, A. H.; ASTUTI, S.; IRWINSYAH; PAMUNGKAS, A. Z.; KRISNANDI, Y. K. Fabrication of hybrid coating material of polypropylene itaconate containing MOF-5 for CO₂ capture. *Progress in Organic Coatings*, v. 115, p. 49-55, 2018.

LEWIS, K. A., TZILIVAKIS, J., WARNER, D., GREEN, A. An international database for pesticide risk assessments and management. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, v. 22, p. 1050-1064, 2016.

LI, C.; ZHANG, F.; YANG, Z.; QI, C. Chemoselective synthesis of quinoxalines and benzimidazoles by silica gel catalysis. *Tetrahedron Letters*, v. 55, p. 5430-5433, 2014.

LIDE, D. R. (Ed.). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87th ed., CRC Press, 2007.

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*, v. 11, p. 1365-1368, 2009.

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*, v. 24, p. 1178-1185, 2012.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, v. 27, n. 4, p. 670-673, 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*, v. 135, p. 61-65, 2008.

MAGOSSO, H. A.; LUZ, R. C. S.; GUSHIKEM, Y. Preparation and Properties of the Hybrid Material n-Propyl(3-methylpyridinium)silsesquioxane Chloride. Application in Electrochemical Determination of Nitrite. *Electroanalysis*, v. 22, n. 2, p. 216-222, 2010.

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

MARCO, J. P.; BORGES, K. B.; TARLEY, C. R. T.; RIBEIRO, E. S.; PEREIRA, A. C. Development and application of an electrochemical biosensor based on carbon paste and silica modified with niobium oxide, alumina and DNA (SiO₂/Al₂O₃/Nb₂O₅/DNA) for amitriptyline determination. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 704, p. 159-168, 2013.

MARTELL, A. E.; MITH, R. M. *Critical Stability Constants. Volume 3: Other Organic Ligands*. Plenum Press, v. 2, 1976.

MARTINES-MÁÑEZ, R.; SANCENÓN, F.; HECHT, M.; BIYIKAL, M.; RURACK, K. Nanoscopic optical sensors based on functional supramolecular hybrid materials. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, v. 399, p. 55-74, 2011.

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*, v. 16, p. 3703-3713, 2012.

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*, v. 163, p. 323-328, 2009.

MIKAMI, Y.; NOUJIMA, A.; MITSUDOME, T.; MIZUGAKI, T.; JITSUKAWA, K.; KANEDA, K. Highly Chemoselective Reduction of Nitroaromatic Compounds Using a Hydrotalcite-supported Silver-

nanoparticle Catalyst under a CO Atmosphere. *Chemistry Letters*, v. 39, p. 223-225, 2010.

MILLER, F. A.; WILKINS, C. H. Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Analytical Chemistry*, v. 21, n.8, p. 1253-1294, 1952.

MOCK, J. J.; BARBIC, M.; SMITH, D. R.; SCHULTZ, D. A.; SCHULTZ, S. Shape effects in plasmon resonance of individual colloidal silver nanoparticles. *Journal of Chemical Physics*, v. 116, p. 6755-5759, 2002.

MURRAY, R. W.; EWING, A. G.; DURST, R. A. Chemically modified electrodes. *Molecular design for electroanalysis. Analytical Chemistry*, v. 59, n. 5, p. 379-390, 1987.

NIAZI, A.; YAZDANIPOUR, A. Spectrophotometric simultaneous determination of nitrophenol isomers by orthogonal signal correction and partial least squares. *Journal of Hazardous Materials*, v. 146, p. 421-427, 2007.

NOOR, A. M.; RAMESHKUMAR, P.; YUSOFF, N.; MING, H. N.; SAJAB, M. S. Microwave synthesis of reduced graphene oxide decorated with silver nanoparticles for electrochemical determination of 4-nitrophenol. *Ceramics International*, v. 42, 18813-18820, 2016.

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*, v. 63, p. 258-265, 2012.

OHDE, H.; WAI, C. M.; KIM, H.; KIM, J.; OHDE, M. Hydrogenation of Olefins in Supercritical CO₂ Catalyzed by Palladium Nanoparticles in Water-in-CO₂ Microemulsion. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, p. 4540-4541, 2002.

OLIVEIRA, P. R.; KALINKE, C.; GOGOLA, J. L.; MANGRICH, A. S.; JUNIOR, L. H. M.; BERGAMINI, M. F. The use of activated biochar for development of a sensitive electrochemical sensor for determination of

methyl parathion. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 799, p. 602-608, 2017.

PAVAN, F. A.; GUSHIKEM, Y.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. The influence of Na⁺ on the aniline propylsilicaxerogel synthesis by using the fluoride nucleophilic catalyst. *Colloid Polymer Science*, v. 281, p. 173-177, 2003.

PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalítica. *Química Nova*, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.

PRADHAN, N.; PAL, A.; PAL, T. Silver nanoparticle catalyzed reduction of aromatic nitro compounds. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 196, p. 247-257, 2002.

PRIMASOVA, H.; BIGLER, P.; FURRER, J. The DEPT Experiment and Some of Its Useful Variants. Em: WEBB, G. A. (Ed.) *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. 1st ed., v. 92, Elsevier Ltd., p. 1-82, 2017.

REDONDO, S. U. A.; RADOVANOVIC, E.; TORRIANI, I. L.; YOSHIDA, I. V. P. Polycyclic silicone membranes. Synthesis, characterization and permeability evaluation. *Polymer*, v. 24, p. 1319-1327, 2001.

ROCA, M.; LEON, N.; PASTOR, A.; YUSÀ, V. Comprehensive analytical strategy for biomonitoring of pesticides in urine by liquid chromatography-orbitrap high resolution mass spectroscopy. *Journal of Chromatography A*, v. 1374, p. 66-76, 2014.

ROGRIGUES, G. D.; SILVA, L. H. M. da; SILVA, M. do C. H. da. Alternativas verdes para o preparo de amostra e determinação de poluentes fenólicos em água. *Química Nova*, v. 33, n. 6, p.1370-1378, 2010.

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

SANTANA, E. R.; LIMA, C. A. de; PIOVESAN, J. V.; SPINELLI, A. An original ferroferric oxide and gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode for the determination of bisphenol A. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 240, p. 478-496, 2017.

SANTOS, V.; JESUS, C. G.; SANTOS, M.; CANESTRARO, C. D.; ZUCOLOTTI, V.; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; PESSOA, C. A.; WOHNATH, K. Platinum nanoparticles incorporated in silsesquioxane for use in LbL films for the simultaneous detection of dopamine and ascorbic acid. *Journal of Nanoparticle Research*, v.14, p. 1-11, 2012.

SAHKO, E. H. M.; ALLAHYARI, E.; OLUWAFEMI, O. S.; THOMAS, S.; KALARIKKAL, N. Chapter 2: Dynamic Light Scattering. In: THOMAS, S.; THOMAS, R.; ZACHARIAH, A.; MISHRA, R. *Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization*, volume 3. Elsevier, 2017.

SCHMID, G. General Features of Metal Nanoparticles Physics and Chemistry. In: TOSHIMA, N., SCHMID, G. E CORAIN, B. (Ed.). *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science*, 1st ed. Elsevier Science, p. 3-20, 2008.

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

SCOTT, D. W. Thermal Rearrangement of Branched-Chain Methylpolysiloxanes. *Journal of American Chemical Society*, v. 68, p. 356-358, 1946.

SEOUDI, R.; SAID, D. A. Studies on the Effect of the Capping Materials on the Spherical Gold Nanoparticles Catalytic Activity. *World Journal of Nano Science and Engineering*, v. 1, p. 51-56, 2011.

SHARP, K. G. Inorganic/Organic Hybrid Materials. *Advanced Materials*, v. 10, n. 15, p. 1243-1248, 1998.

SHEA, K. J.; LOY, D. A.; Bridged Polysilsesquioxanes. *Molecular-Engineered Hybrid Organic-Inorganic Materials. Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3306-3319, 2001.

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

SILVA, P. S. da; GASPARINI, B. C.; MAGOSSO, H. A.; SPINELLI, A. Electrochemical Behavior of Hydroquinone and Cathecol at a Silsesquioxane-Modified Carbon Paste Electrode. *Journal of Brazilian Chemical Society*, v. 24, n. 4, p. 695-699, 2013.

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

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. Spectrometric identification of organic compounds, 7th ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2005.

SOUZA, M. de F. B. Eletrodos Quimicamente Modificados Aplicados à Eletroanálise: Uma Breve Abordagem. *Química Nova*, v. 20, p. 191-195, 1997.

SUN, Y.; XIA, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science*, v. 298, p. 2176-2179, 2002.

ŠVANCARA, I.; VYTRÁS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANG, J. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis. *Electroanalysis*, v.21, n. 1, p. 7-28, 2009.

TANVIR, S.; OUDET, F.; PULVIN, S.; ANDERSON, W. A. Coenzyme based synthesis of silver nanocrystals. *Enzyme and Microbial Technology*, v. 51, p. 231-236, 2012.

TARASIUK, I. A.; KUZMIN, I. A.; MARFIN, Y. S.; VASHURIN, A. S.; VORONINA, A. A.; RUMYANTSEV, E. V. Synthesis and catalytic properties of hybrid materials based on organically modified silica matrix with cobalt phthalocyanine. *Synthetic Metals*, v. 217, p. 189-196, 2016.

TOCÓN, I. L., WOOLLEY, M. S.; OTERO, J. C.; MARCOS, J. I. Vibrational spectrum of 3-methyl and 4-methylpyridine. *Journal of Molecular Structure*, v. 70, p. 241-246, 1998.

TRAN, T-H.; NGUYEN, T-D. Controlled growth of uniform noble metals nanocrystals: Aqueous-based synthesis and some applications in biomedicine. *Colloids and Surfaces B: Biointerface*, v. 88, p. 1-22, 2011.

UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L. H.; BODDU, V. M. Sorption of Triazine and Organophosphorus Pesticides on Soil and Biochar. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 60, p. 2989-2997, 2012.

UCOSKI, G. M.; CASTRO, K. A. D. F.; CIUFFI, K. J.; RICCI, G. P.; MARQUES, J. A.; NUNES, F. S.; NAKAGAKI, S. Use of iron and manganese porphyrins in solution and immobilized on silica obtained by the sol-gel process as catalyst in the oxidation of organic substrates. *Applied Catalysis A: General*, v. 404, p. 120-128, 2011.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency Rules and Regulations, no 332, Docket Identification (ID) number: EPA-HQ-OPP-2009-0332, published on Federal Register, 2009. Disponível em <<http://www.regulations.gov>>, acessado em novembro de 2017.

UNITED STATES. Environmental Protection Agency Rules and Regulations, no 650, published on Federal Register, 2010. Docket Identification (ID) number: EPA-HQ-OPP-2010-0650, published on Federal Register, 2009. Disponível em <<http://www.regulations.gov>>, acessado em novembro de 2017.

UNNO, M.; SUTO, A.; MATSUMOTO, H. Pentacyclic Laddersiloxane. *Journal of American Chemical Society*, v. 124, n. 8, p. 1574-1575, 2002.

UNTERLASS, M. M. Green Synthesis of Inorganic-Organic Hybrid Materials: State of the Art and Future Perspectives. *European Journal of Inorganic Chemistry*, p. 1135-1156, 2016.

U.S. PUBLIC HEALTH SERVICE. Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Nitrophenols: 2-nitrofenol; 4-nitrofenol. Julho de 1992.

VERESHCHAGIN, A. A.; SIZOV, V. V.; VERJUZHSKIJ, M. S.; HRON, S. I.; VOLKOV, A. I.; DANILOVA, J. S.; NOVOZHILOVA, M. V.; LAAKSONEN, A.; LEVIN, O. V. Interaction of amines with electrodes modified by polymeric complexes of Ni with salen-type ligands. *Electrochimica Acta*, v. 211, p. 726-734, 2016.

VISWANATHAN, P.; RAMARAJ, R. Polyelectrolyte assisted synthesis and enhanced catalysis of silver nanoparticles: Electrocatalytic reduction of hydrogen peroxide and catalytic reduction of 4-nitroaniline. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 424, p. 128-134, 2016.

WALCARIUS, A.; COLLINSON, M. M. Analytical Chemistry with silica sol-gels: Traditional routes to new materials for chemical analysis. *Annual Review of Analytical Chemistry*, v. 2, p. 121-143, 2009.

WALCARIUS, A. Electrochemical Applications of Silica-Based Organic-Inorganic Hybrid Materials. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 3351-3372, 2001.

WEN, C.; YIN, A.; DAI, W-L. Recent advances in silver-based heterogeneous catalysts for green chemistry processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 160-161, p. 730-741, 2014.

WHITE, B.; BANERJEE, S.; O'BRIEN, S.; TURRO, N. J.; HERMAN, I. P. Zeta-Potential Measurements of Surfactant-Wrapped Individual Single-Walled Carbon nanotubes. *Journal of Physical Chemistry*, v. 111, p. 13684-13690, 2007.

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

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*, v. 58, p. 142-149, 2011.

YAN, Z.; FU, L.; ZUO, X.; YANG, H. Green assembly of stable and uniform silver nanoparticles on 2D silica nanosheets for catalytic reduction of 4-nitrophenol. *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 226, p. 23-30, 2018.

YAO, C.; SUN, H.; FU, H.-F.; TAN, Z.-C. Sensitive simultaneous determination of nitrophenol isomers at poly (p-aminobenzene sulfonic acid) film modified graphite electrode. *Electrochimica Acta*, v. 156, p. 163–170, 2015.

YU, W.; XIE, H. A Review on nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications. *Journal of Nanomaterials*, v. 2012, p. 435873-435890, 2012.

ZHANG, C.; GOVINDARAJU, S.; GIRIBABU, K.; HUH, Y. S. AgNWs-PANI nanocomposite based electrochemical sensor for detection of 4-nitrophenol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 252, p. 616-623, 2017.

ZHANG, T.; LANG, Q.; YANG, D.; LI, L.; ZENG, L.; ZENG, C.; LI, T.; WEI, M.; LIU, A. Simultaneous voltammetric determination of nitrophenol isomers at ordered mesoporous carbon modified electrode. *Electrochimica Acta*, v. 106, p. 127–134, 2013.

ZHANG, X.; YAN, C.; FANG, S.; ZHANG, C.; JIA, T.; ZHANG, Y. A water-soluble organic-inorganic hybrid material based on polyhedral oligomeric silsesquioxane and polyvinyl alcohol. *Journal of Polymer Research*, v. 17, p. 631-638, 2010.

ZHENG, K.; SETYAWATI, M. I.; LEONG, D. T.; XIE, J. Antimicrobial silver nanomaterials. *Coordination Chemistry Reviews*, v. 357, p. 1-17, 2018.

ZHENG, X.; PENG, Y.; CUI, X.; ZHENG, W. Modulation of the shape and localized surface plasmon resonance of silver nanoparticles via halide ion etching and photochemical regrowth. *Material Letters*, v. 173, p. 88-90, 2016.

ZHOU, Q.; QIAN, G.; LI, Y.; ZHAO, G.; CHAO, Y.; ZHENG, J. Two-dimensional assembly of silver nanoparticles for catalytic reduction of 4-nitroaniline. *Thin Solid Films*, v. 516, p. 953-956, 2008.

ZIMA, A. Hydroxyapatite-chitosan based bioactive hybrid biomaterials with improved mechanical strength. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 193, p. 175-184, 2018.