

João Paulo Winiarski

**CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS COM NANOPARTÍCULAS
DE OURO E SILSESQUIOXANO APLICADOS NA
DETERMINAÇÃO DE SULFITO**

Dissertação submetida ao Programa de
Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina para a obtenção do Grau de
Mestre em Química
Orientador: Prof. Dra. Hérica
Aparecida Magosso
Coorientador: Prof. Dra. Cristiane
Luisa Jost

Florianópolis
2017

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

Winiarski, João Paulo
Construção de eletrodos com nanopartículas de ouro e
silsesquioxano aplicados na determinação de sulfito / João
Paulo Winiarski ; orientadora, Hérica Aparecida Magosso ;
coorientadora, Cristiane Luisa Jost. - Florianópolis, SC,
2017.
104 p.

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

Inclui referências

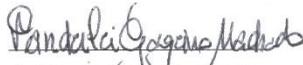
1. Química. 2. materiais híbridos. 3. silsesquioxano. 4.
nanopartículas de ouro. 5. sulfito. I. Magosso, Hérica
Aparecida. II. Jost, Cristiane Luisa. III. Universidade
Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em
Química. IV. Título.

João Paulo Winiarski

**CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS COM NANOPARTÍCULAS DE
OURO E SILSESQUIOXANO APLICADOS NA DETERMINAÇÃO
DE SULFITO**

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, 22 de fevereiro de 2017.



Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

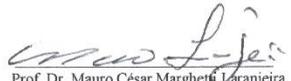
Coordenador do Programa

BANCA EXAMINADORA



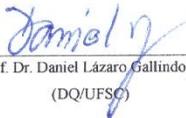
Prof. Dr.ª Hérica Aparecida Magosso Volpato

(Orientadora)



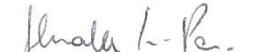
Prof. Dr. Mauro César Marghetti Laranjeira

(MATER Inovação)



Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges

(DQ/UFSC)



Prof. Dr. Alexandre Luis Parize

(DQ/UFSC)

Dedico esta dissertação aos meus pais,

Luis Carlos e Rubia Helena.

*Dois grandes guerreiros
e incentivadores dos meus sonhos!*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por me guiar e iluminar na realização deste trabalho estando sempre presente durante todos os instantes.

Aos meus pais Luis e Rubia por estarem ao meu lado em todos os momentos e sempre incentivarem a minha busca por conhecimento. Vocês são meu porto seguro. Amo vocês!

À minha orientadora, Prof^ª Hérica Aparecida Magosso Volpato, por confiar no meu trabalho e ter me acolhido de braços abertos com esse dom de mãe que tens. Obrigado por ser paciente e aceitar realizar este trabalho.

À minha coorientadora, Prof^ª Cristiane Luisa Jost, pelo carinho, ajuda nas discussões eletroanalíticas e na realização das medidas nas amostras reais.

Aos meus mais que amigos, aos que considero meus irmãos, Marília, Thuany, Paola, Marina e Natália que tornaram os dias de trabalho mais felizes e mais prazerosos com todo o amor e carinho que proporcionaram tanto no laboratório quanto fora dele. Amo vocês.

À Gabriela, minha companheira de apartamento e de vida, por estar sempre ao meu lado, convivendo incansavelmente comigo até nos momentos mais difíceis.

Aos colegas do LabEqS, Otávio, Vicente, Everton, Lino, Bruna, e também ao Prof. Bruno Szpoganicz pela convivência no laboratório e por toda a ajuda concedida.

Aos amigos do GEPEEA, Edinho, Jamille, Camila, Giles, Cris, Caio, Lara, Fernanda e Prof. Almir por toda a ajuda e por fazerem das medidas eletroquímicas mais divertidas com um ambiente de trabalho fantástico.

Aos amigos do LacBio, Brunno, Deonildo, Eloah e Marco, por conviverem em parceria ao LabEqS, compartilhando conhecimento, alegria e energia boa em todos os momentos.

Aos novos amigos que ganhei nesses dois anos em Florianópolis, 'as Marinas', Marcela, Sheila, Thebny, ML, Duda, Gui, Joãozinho e todos os outros que entraram na minha vida e ocupam um espaço bem especial no meu coração.

Ao Thiago pelas medidas de EDS realizadas no Laboratório de Materiais da Fundação Catarinense de Cultura.

Agradecimento especial à minha vó Nadir, pela preocupação e cuidado que vem tendo comigo desde o início da minha vida até hoje.

Aos professores do PPGQMC da UFSC por todo o conhecimento transmitido durante as aulas, palestras e seminários.

Aos órgãos de fomento, CNPq e CAPES pela ajuda financeira.

A todos que de alguma forma contribuíram para meu crescimento profissional e pessoal ao longo desses anos.

*Descobri como é bom chegar quando se tem paciência.
E para se chegar, onde quer que seja, aprendi que
não é preciso dominar a força, mas a razão.
É preciso, antes de mais nada, querer.*

Amyr Klink

RESUMO

O material híbrido cloreto de 3-*n*-propil(4-metil)piridínio silsesquioxano (Si₄Pic⁺Cl⁻) já é conhecido em sua forma insolúvel em meio aquoso. Com alguns parâmetros sintéticos alterados, obteve-se um material solúvel em solventes de alta constante dielétrica, tais como água e etanol. A incorporação de uma quantidade maior de grupamentos piridínio na matriz silsesquioxano foi comprovada por titulação potenciométrica e titulação condutométrica, e a estrutura confirmada por técnicas espectroscópicas de NMR de ¹³C, ²⁹Si, UV-Vis e FTIR. A solubilidade em meio aquoso permitiu que o silsesquioxano fosse utilizado como estabilizante na síntese de nanopartículas de ouro (AuNPs). O tamanho das nanopartículas foi obtido através de TEM, DLS, UV-Vis e a estabilização eletroestérica do silsesquioxano foi confirmada com análises de potencial-ζ. O nanomaterial resultante (Au-Si₄Pic⁺Cl⁻) foi aplicado na modificação de eletrodos de pasta de carbono e os eletrodos modificados com este nanomaterial e com o Si₄Pic⁺Cl⁻, designados como CPE/Au-Si₄Pic⁺Cl⁻ e CPE/Si₄Pic⁺Cl⁻, foram caracterizados por voltametria cíclica, espectroscopia de impedância eletroquímica e espectroscopia de raios-X por dispersão de energia. Ambos os eletrodos mostraram-se sensíveis à redução de sulfito em meio ácido, entretanto, o CPE/Au-Si₄Pic⁺Cl⁻ apresentou atividade eletrocatalítica frente ao analito, além de uma maior resposta de corrente quando comparado ao eletrodo CPE sem modificação. Utilizando a voltametria de onda quadrada (SWV) com os parâmetros otimizados, foram construídas curvas de calibração na faixa de 2,54 - 48,65 mg L⁻¹ de SO₂. Os limites de detecção e quantificação obtidos foram de 0,9 e 2,7 mg L⁻¹, respectivamente. O sensor proposto apresentou seletividade e estabilidade *intra*- e *inter*-dia, com desvios padrões relativos de 3,56 e 4,23 %, respectivamente, mostrando-se aplicável na quantificação de sulfito em amostras reais. Foi determinado sulfito em vinho branco e água de coco. Comparado ao método iodimétrico, a metodologia proposta não apresenta efeito de matriz, mostrando-se seletiva e com exatidão, podendo ser útil em análises rotineiras em indústrias.

Palavras-chave: silsesquioxano, nanopartículas de ouro, eletrodos modificados, sulfito.

ABSTRACT

The hybrid material 3-*n*-propyl (4-methyl)pyridinium silsesquioxane chloride (Si4Pic⁺Cl⁻) is already known in its insoluble form in aqueous medium. When some synthetic parameters were changed, it was observed that this material is soluble in high dielectric constant solvents as water and ethanol. The incorporation of a greater quantity of pyridinium groups in the silsesquioxane matrix was confirmed by potentiometric and conductometric titration. The structure was confirmed by ¹³C and ²⁹Si NMR, UV-Vis and FTIR spectroscopies. Due to the aqueous solubility of silsesquioxane, it was applied as a stabilizer in the synthesis of gold nanoparticles (AuNPs). The size of the nanoparticles was verified by TEM, DLS, UV-Vis and the electrosteric stabilization of silsesquioxane was confirmed by potential- ζ analyzes. The nanomaterial (Au-Si4Pic⁺Cl⁻) was applied in the modification of carbon paste electrodes. These modified electrodes, named as CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ and CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ were characterized by cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Both electrodes were sensitive to sulfite reduction in acid medium, however, the CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ showed an electrocatalytic activity and in addition a higher current response when compared to the bare CPE electrode. Optimized parameters of square wave voltammetry (SWV) were applied in order to construct calibration curves in the range of 2.54 - 48.65 mg L⁻¹ of dissolved SO₂. The limit of detection and quantification obtained were 0.9 and 2.7 mg L⁻¹ respectively. The proposed sensor presented selectivity *intra*- and *inter*-day stability with relative standard deviations of 3.56 and 4.23%, respectively. These results indicate the potential applicability of this sensor to quantificate sulfite in real samples. Sulfite was determined in samples of white wines and coconut water. Compared to iodimetric method, the proposed method presents no matrix effect, showed selective, and accurate that could be useful in routine analysis in industry.

Key words: silsesquioxane, gold nanoparticles, modified electrodes, sulfite.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Tipos de interações tipicamente encontradas em materiais híbridos orgânico-inorgânicos. ‘D’ simboliza o domínio do material, enquanto ‘M’, a matriz.	26
Figura 2: Unidades estruturais das unidades de repetição encontradas em polissiloxanos.	28
Figura 3: Estruturas usuais de silsesquioxanos. Estrutura (a) aleatória; (b) em escada; (c), (d), (e) tipo ‘gaiola’ completa do tipo T ₈ , T ₁₀ e T ₁₂ ; e (f) tipo ‘gaiola’ incompleta.	29
Figura 4: Esquema de síntese do octakis(3-cloropropil)silsesquioxano. O POSS(Cl) ₈ é utilizado como precursor de vários materiais.	30
Figura 5: Esquema de síntese do SiDb(Cl) ₂	31
Figura 6: Síntese do POSS com os grupamentos salicilaldeído pendentos e formação de complexo de cobre utilizado como catalisador de reações do tipo ‘click reaction’.	32
Figura 7: Reações de hidrólise do processo sol-gel com catálise (a) ácida, (b) básica e (c) ataque nucleofílico do ânion fluoreto.	34
Figura 8: Reações de condensação em catálise (a) ácida e (b) básica utilizando o método sol-gel.	35
Figura 9: Tipos de estabilização de nanopartículas metálicas em suspensão. Estabilização (a) eletrostática; (b) estérica e (c) eletroestérica.	37
Figura 10: Representação esquemática do fenômeno de SPR em nanopartícula metálica esférica.	38
Figura 11: Gráfico de distribuição de espécies em solução aquosa, expresso como fração molar do enxofre total, $x_i = \text{SO}_2, \text{HSO}_3^-, \text{SO}_3^{2-}$, como função do pH.	41
Figura 12: Esquema do preparo das nanopartículas de ouro utilizando o Si ₄ Pic ⁺ Cl ⁻ como estabilizante e NaBH ₄ como agente redutor.	52
Figura 13: Esquema de preparação de eletrodos de pasta carbono modificados.	53
Figura 14: Esquema de síntese do xerogel e a modificação com o ligante 4-metilpiridina, formando o Si ₄ Pic ⁺ Cl ⁻	58
Figura 15: Titulação potenciométrica e condutométrica do Si ₄ Pic ⁺ Cl ⁻ para a verificação da quantidade dos cloretos trocáveis.	59
Figura 16: Espectro de NMR de ¹³ C do Si ₄ Pic ⁺ Cl ⁻ em D ₂ O, usando TMS como referencial interno.	60
Figura 17: Espectro de NMR de ²⁹ Si do Si ₄ Pic ⁺ Cl ⁻ em estado sólido utilizando a técnica CP-MAS.	61

Figura 18: Espectro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ em água.	62
Figura 19: Espectros de FTIR do xerogel não modificado e do material híbrido $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ obtidos em pastilhas de KBr.	63
Figura 20: Troca dos contra-ions cloreto pelo tetracloroaurato (III). ..	64
Figura 21: (A) Imagem de TEM das AuNPs estabilizadas no $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ (B) histograma de distribuição do tamanho das nanopartículas de ouro estabilizadas no $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$	65
Figura 22: Curva de correlação para o espalhamento de luz dinâmico das AuNPs estabilizadas em $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$	66
Figura 23: Espectro UV-Vis da suspensão das AuNPs estabilizadas no $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$	66
Figura 24: Desenho representativo da forma de estabilização das AuNPs utilizando o $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ como agente estabilizante.	67
Figura 25: Espectroscopia de impedância eletroquímica para (a) CPE; (b) CPE/ $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$; (c) CPE/Au- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ utilizando a sonda $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L^{-1} em KCl 0,1 mol L^{-1}	69
Figura 26: Voltamogramas cíclicos para $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 5,0 mmol L^{-1} sobre CPE/Au- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ em KCl 0,1 mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura. Inset: gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$	70
Figura 27: Espectros de EDS dos três diferentes eletrodos: (a) CPE; (b) CPE/ $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ e (c) CPE/ Au- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$	71
Figura 28: Voltamogramas cíclicos sobre o CPE (a); o CPE/ $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ (b) e CPE/Au- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ (c) na presença de sulfito 14,9 mg L^{-1} em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , $v = 50$ mV s^{-1}	72
Figura 29: (A) Voltamogramas cíclicos para Na_2SO_3 14,9 mg L^{-1} sobre o CPE/Au- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ em H_2SO_4 com diferentes pHs (0-3) e (B) Variação dos potenciais de pico de redução em função do pH do eletrólito.....	74
Figura 30: (A) Voltamogramas cíclicos para o sulfito 14,9 mg L^{-1} sobre o CPE/Au- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ em H_2SO_4 1 mol L^{-1} com a variação da velocidade de varredura de 10 – 100 mV s^{-1} . (B) gráfico da i_{pc} vs. $v^{1/2}$ e (C) gráfico de $\log i_{pc}$ vs. $\log v$	76
Figura 31: Esquema da reação de redução do SO_2 na superfície do eletrodo CPE/Au- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$	77
Figura 32: Voltamogramas para o sulfito 14,9 mg L^{-1} em H_2SO_4 1 mol L^{-1} sobre CPE/Au- $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ utilizando LSV, DPV e SWV, $v = 100$ mV s^{-1}	78
Figura 33: à esquerda: Voltamogramas de onda quadrada com a variação dos parâmetros experimentais e; à direita: dependência da	

corrente resultante com (A e B) a variação da frequência (C e D) variação da amplitude e (E e F) variação do incremento de potencial. . 79

Figura 34: Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de sulfito e a curva de calibração obtida (inset)..... 81

Figura 35: Voltamogramas de onda quadrada e curvas de calibração e de adição de padrão para as amostras de água de coco, vinho branco seco e vinho branco suave..... 85

Quadro 1: Reagentes utilizados nos processos de síntese e aplicação.....49

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alguns alimentos em que os agentes sulfitantes podem ser adicionados com a função de conservadores e seus respectivos limites máximos, segundo a legislação brasileira.	42
Tabela 2: Atribuições de NMR de ^{13}C do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$	60
Tabela 3: Números de onda atribuídos ao xerogel, 4-Pic e ao $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$	63
Tabela 4: Parâmetros experimentais otimizados da técnica voltamétrica de onda quadrada utilizados para a determinação de SO_2	80
Tabela 5: Parâmetros analíticos da curva de calibração para sulfito utilizando CPE/Au-Si4Pic ⁺ Cl ⁻	81
Tabela 6: Valores de LD para diferentes eletrodos reportados na literatura.	82
Tabela 7: Determinação de sulfito em três diferentes bebidas utilizando o método voltamétrico e o método de Ripper.	84
Tabela 8: Recuperação de sulfito nas três diferentes amostras de bebidas.....	86

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

4-Pic – 4-metilpiridina

AuNPs – Nanopartículas de ouro

AuNPs/Si4Pic⁺Cl⁻ – Nanopartículas de ouro estabilizadas no cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano

CPE – eletrodo de pasta de carbono não modificado (do inglês, *carbon paste electrode*)

CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de ouro estabilizadas no cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano

CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ – Eletrodo de pasta de carbono modificado com cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano

CPTMS – 3-cloropropiltrimetoxissilano

CV – Voltametria cíclica (do inglês, *cyclic voltammetry*)

DABCO – 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano

D_H – Diâmetro hidrodinâmico

DLS – Espalhamento de luz dinâmico (do inglês, *dynamic light scattering*)

DPV – Voltametria de pulso diferencial (do inglês, *differential pulse voltammetry*)

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva de raios x (do inglês, *energy dispersive x ray spectroscopy*)

EIS – Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy*)

EQM – Eletrodos quimicamente modificados

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

FTO – Vidro recoberto com filme de óxido de estanho dopado com flúor (do inglês, *fluor tin oxide*)

GCE – Eletrodo de carbono vítreo (do inglês, *glassy carbon electrode*)

GOx – Enzima glicose oxidase (do inglês, *glucose oxidase*)

i_{pa} – Corrente de pico anódico

i_{pc} – Corrente de pico catódico

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)

JECFA – Comitê internacional de especialistas em aditivos alimentares (do inglês, *Joint Expert Committee on Food Additives*)

LbL – técnica de formação de filmes ‘camada por camada’ (do inglês, *Layer-by-Layer*)

LSV – Voltametria de varredura linear (do inglês, *linear sweep voltammetry*)

MWCNT – nanotubos de carbono com paredes múltiplas (do inglês, *multiwalled carbon nanotubes*)

NPs – nanopartículas

PAH – Poli(alilamina hidroclorada)

PEG – Poli(etilenoglicol)

PEI – Poli(etilenoimina)

POSS – Poliedro oligomérico silsesquioxano (do inglês, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*)

POSS(Cl)₈ – octakis(3-cloropropil) silsesquioxano

PVP – Poli(vinilpirrolidona)

Rct – Resistência à transferência de carga

NMR – Ressonância Magnética Nuclear (do inglês, *nuclear magnetic resonance*)

SCE – Eletrodo de calomelano saturado (do inglês, *saturated calomel electrode*)

Si4Pic⁺Cl⁻ – Cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano

SiDb(Cl)₂ – Cloreto de 3-*n*-propil-1- azonia-4-azabicyclo[2.2.2] octano silsesquioxano

SiPy⁺Cl⁻ – Cloreto de 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano

SOx – Enzima sulfito oxidase (do inglês, *sulfite oxidase*)

SRP – Ressonância dos *plasmons* de superfície (do inglês, *surface plasmon resonance*)

SWV – Voltametria de onda quadrada (do inglês, *square wave voltammetry*)

T₈ – Silsesquioxano octafuncional

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy*)

TEOS – Tetraetilortossilicato

TMS – Tetrametilsilano

UV-Vis – Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta –visível

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
2.1 <i>Materiais híbridos orgânico-inorgânicos</i>	25
2.2 <i>Silsesquioxanos</i>	27
2.3 <i>Método sol-gel de síntese</i>	33
2.4 <i>Nanopartículas metálicas.....</i>	36
2.5 <i>Eletrodos quimicamente modificados</i>	39
2.6 <i>Determinação de sulfito em diferentes matrizes</i>	40
2.6.1 <i>Determinação eletroanalítica de sulfitos</i>	43
3 OBJETIVOS	47
3.1 <i>Objetivo Geral.....</i>	47
3.2 <i>Objetivos Específicos</i>	47
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	49
4.1 <i>Reagentes e Soluções.....</i>	49
4.2 <i>Procedimentos Experimentais</i>	50
4.2.1 <i>Síntese e caracterização do Si4Pic⁺Cl⁻</i>	50
4.2.2 <i>Síntese e caracterização de AuNPs estabilizadas em Si4Pic⁺Cl⁻ .</i>	51
4.2.3 <i>Preparação e caracterização de eletrodos de pasta de carbono modificados com Si4Pic⁺Cl⁻ e Au-Si4Pic⁺Cl⁻</i>	52
4.2.4 <i>Estudo eletroquímico do sulfito utilizando CPE, CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ e CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻</i>	54
4.2.5 <i>Determinação de sulfito em amostras reais</i>	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1 <i>Síntese e caracterização do cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano</i>	57
5.2 <i>Síntese de nanopartículas de ouro utilizando o Si4Pic⁺Cl⁻ como estabilizante.....</i>	64
5.3 <i>Construção de eletrodos modificados com Si4Pic⁺Cl⁻ e Au-Si4Pic⁺Cl⁻</i>	68
5.3.1 <i>Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados</i>	68

<i>5.3.2 Comportamento eletroquímico do sulfito em meio ácido</i>	72
<i>5.3.3 Estudo de pH</i>	73
<i>5.3.4 Influência da velocidade de varredura</i>	75
<i>5.3.5 Seleção da técnica voltamétrica e otimização dos parâmetros experimentais</i>	77
<i>5.3.6 Curva de Calibração</i>	80
<i>5.3.7 Repetibilidade e estabilidade do CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻</i>	83
<i>5.3.8 Determinação voltamétrica de sulfito em vinhos e água de coco</i>	83
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	87
REFERÊNCIAS	89

1 INTRODUÇÃO

A forma insolúvel em água do polímero cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano ($\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$) já é bem caracterizada e relatada na literatura. Entretanto, após a certificação de que mais grupamentos orgânicos podem ser incorporados à matriz inorgânica, foi possível obter a forma solúvel do material em meio aquoso. A alta solubilidade em água abre um leque de aplicações, principalmente no campo da nanotecnologia. A síntese de nanopartículas metálicas em meio aquoso é uma alternativa viável e de baixo custo quando comparada aos outros métodos de síntese que envolvem solventes orgânicos ou métodos físicos.

Polímeros silsesquioxanos iônicos, semelhantes ao deste trabalho, podem servir como estabilizantes de nanopartículas metálicas devido às cargas positivas espalhadas na estrutura desses materiais, que colaboram com os efeitos eletrostáticos de estabilização. Ao mesmo tempo, estes mesmos materiais podem eletrocatalisar reações de alguns analitos e aumentar o sinal de corrente quando incorporados em eletrodos.

Sabe-se que as nanopartículas de ouro apresentam propriedades catalíticas e condutoras que se mostram atrativas no campo eletroquímico. Essas propriedades fazem com que sejam amplamente utilizadas na construção de sensores.

Dessa forma, o trabalho visa caracterizar e investigar as propriedades do $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ na forma solúvel em meio aquoso. Como aplicação, busca-se estabilizar nanopartículas de ouro e utilizá-las na preparação de eletrodos modificados. O objetivo é verificar a potencialidade eletroanalítica frente ao sulfito com uma metodologia pouco explorada na literatura, porém com diversas vantagens em relação aos métodos já existentes.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 *Materiais híbridos orgânico-inorgânicos*

O termo material híbrido é usado para diferentes sistemas e abrange uma gama de áreas de diferentes materiais [1]. A IUPAC (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) define um material híbrido sendo como ‘material composto de uma mistura de componentes inorgânicos, orgânicos ou ambos os tipos de componentes’, sendo que ‘os componentes se interpenetram em escalas menores que $1\mu\text{m}$ ’. Esta definição inclui, por exemplo, os compósitos polímero-polímero (*aka*, blendas), compósitos metal-metal, compósitos metal-cerâmica, metal-polímero, e cerâmica-polímero [2].

As propriedades de um material híbrido orgânico – inorgânico não são apenas a soma das contribuições individuais de seus constituintes, existe também um sinergismo que depende da natureza química dos segmentos orgânicos e inorgânicos, do tamanho e da morfologia dos correspondentes domínios [3].

Como as fases têm dimensões moleculares, a influência da interface é muito significativa e a natureza desta é utilizada para categorizar os híbridos em diferentes grupos. As possíveis interações que conectam as espécies orgânicas e inorgânicas são classificadas em três classes:

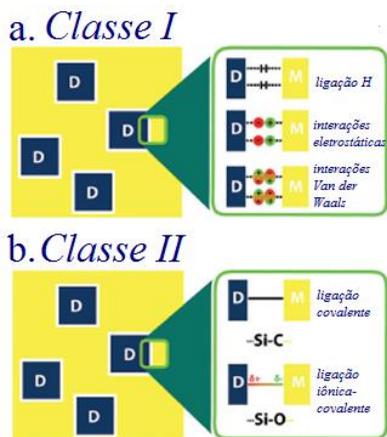
Classe I: quando os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de ligação de hidrogênio, forças de van der Waals ou ligações iônicas;

Classe II: materiais que são constituídos de estruturas nas quais os componentes orgânicos e inorgânicos são ligados covalente ou iônico-covalente;

Classe III: baseada na combinação dos dois tipos de interação descritos nas classes I e II [2,3].

A Figura 1 ilustra os tipos de classes e as interações presentes em alguns exemplos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.

Figura 1: Tipos de interações tipicamente encontradas em materiais híbridos orgânico-inorgânicos. ‘D’ simboliza o domínio do material, enquanto ‘M’, a matriz.



Fonte: Adaptado de UNTERLASS, M. (2016).

O corante Azul Maya é um material híbrido orgânico-inorgânico com moléculas do corante índigo azul encapsulado no interior de canais de uma argila conhecida como *palygorskite*. É um material que combina a cor do pigmento orgânico com a resistência do inorgânico, um material sinérgico com propriedades e desempenho bem além daqueles de uma mistura simples de seus componentes, resultando num material de classe I [4].

Tkachenko et al. sintetizaram um material híbrido de classe III para a remoção de corantes aniônicos de soluções aquosas. O líquido iônico cloreto de 1-propil-3-metilimidazol foi enxertado sobre a superfície da sílica gel e as constantes de equilíbrio de adsorção mostraram que a remoção dos corantes antraquinona e xanteno ocorre pelo mecanismo de troca iônica. O material apresentou elevada capacidade de adsorção, além de servir como suporte do líquido iônico, o qual pode ser aplicado em outras áreas de interesse [5].

Com relação a parte inorgânica dos materiais híbridos, o silício é, provavelmente, o elemento mais utilizado. Devido à baixa acidez de Lewis do silício, a ligação Si—C é bastante estável e, desta maneira, há muitas possibilidades de modular as funcionalizações orgânicas no material híbrido de interesse. Os siloxanos e os estانات, por exemplo, podem ser facilmente sintetizados porque as ligações Si—C_{sp³} e Sn—C_{sp³} são bastante covalentes e, portanto, muito estáveis ao ataque

nucleofílico de espécies tais como água, álcoois e ligantes hidroxilados [6].

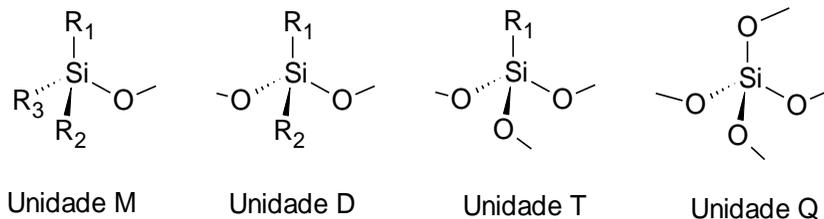
Os precursores desses compostos são ésteres ácidos silícicos de fórmula geral $R'_n\text{Si}(\text{OR})_{4-n}$ ou organoestannatos, $R'_n\text{Sn}(\text{X})_{4-n}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{OR}$), sendo R' um grupo organofuncional. O grupo R' pode ser ligado à rede inorgânica de duas formas diferentes. Se R' for um grupo não hidrolisável, tais como um grupo alquila, este terá um efeito modificador de rede. Por outro lado, se R' possui algum grupo reativo que pode, por exemplo, polimerizar, copolimerizar ou sofrer hidrólise e condensação, o mesmo irá agir como um formador de rede. Esta abordagem não é válida para alguns metais de transição, para os quais a ligação $\text{M}-\text{C}$ é mais iônica (M pode ser, por exemplo, $\text{Ti}^{\text{IV}}, \text{Zr}^{\text{IV}}, \text{V}^{\text{V}}$ ou Al^{III}) e facilmente clivada pela água e outras espécies nucleofílicas [6,7].

Dentre os materiais híbridos que apresentam uma rede composta pelo silício como componente inorgânico, há uma variada gama de aplicações em diferentes áreas, tais como materiais adsorventes [8-10], revestimentos contra corrosão [11,12], carreadores de fármacos [13-15], sensores eletroquímicos [16-19], dispositivos ópticos [20], catálise [21], dentre outros, os quais os silsesquioxanos se destacam por possuírem propriedades diferenciadas.

2.2 *Silsesquioxanos*

Frente aos variados tipos de materiais híbridos orgânico-inorgânicos, os silsesquioxanos são uma classe de materiais derivados do silício. A unidade $\text{SiO}_{4/2}$ é o monômero que constitui a sílica, neste caso, o termo silicato pode ser aplicável. Entretanto, quando um silício encontra-se ligado a um ou mais substituintes orgânicos e a um ou dois oxigênios, o termo siloxano é o mais apropriado. Entre os siloxanos, existe ainda uma subclasse, a dos silsesquioxanos, onde um átomo de silício encontra-se ligado a um hidrogênio ou a um grupo orgânico e a três oxigênios [3]. Portanto, o termo silsesquioxano refere-se a todas as estruturas com fórmulas empíricas $\text{RSiO}_{3/2}$, onde R é hidrogênio ou qualquer outro grupo funcional orgânico [22]. As unidades estruturais encontradas em polissiloxanos estão ilustradas na Figura 2.

Figura 2: Unidades estruturais das unidades de repetição encontradas em polissiloxanos



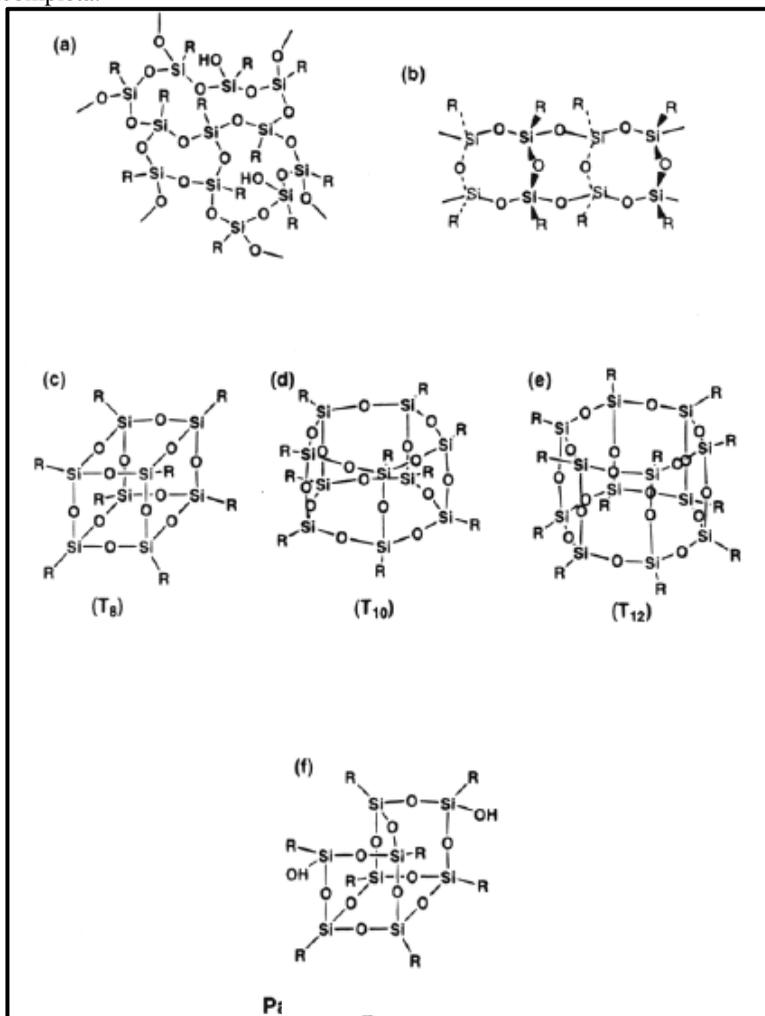
Fonte: Adaptado de JOSE; PRADO, 2005.

As unidades estruturais mostradas na Figura 2 são obtidas através de ressonância magnética nuclear de ²⁹Si, NMR (do inglês, *nuclear magnetic resonance*), e podem facilmente caracterizar o ambiente de ligação dos átomos de silício. Os grupos orgânicos, ligados covalentemente aos grupos trifuncionais do silício por meio de ligações Si—C, podem ser variados em comprimento, rigidez, geometria de substituição e funcionalidade. Uma vez que o grupo orgânico permanece como um componente integral, esta variabilidade fornece uma oportunidade de modular as propriedades estruturais tais como porosidade, estabilidade térmica, índice de refração, resistência química, hidrofobicidade e constante dielétrica [23,24].

Os silsesquioxanos são encontrados em vários tipos de arquiteturas químicas, tais como aleatória, onde os oligômeros não apresentam arranjos ordenados; em escada, na qual a estrutura forma-se em camadas; tipo ‘gaiola’ completa e tipo ‘gaiola’ incompleta, estruturas tridimensionais e com alto grau de ordenamento, conhecidas na comunidade científica como POSS (do inglês, *Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane*) [25,26]. Estas estruturas estão ilustradas na Figura 3.

O grau de reticulação depende do tamanho da cadeia orgânica do grupo R, dos precursores utilizados e também dos efeitos eletrônicos da cadeia formada. Como são vários os parâmetros que influenciam na síntese quando se utiliza o processo sol-gel, cada tipo de estrutura mostrada na Figura 3 só é alcançada dependendo das condições reacionais e dos reagentes utilizados.

Figura 3: Estruturas usuais de silsesquioxanos. Estrutura (a) aleatória; (b) em escada; (c), (d), (e) tipo 'gaiola' completa do tipo T_8 , T_{10} e T_{12} ; e (f) tipo 'gaiola' incompleta.

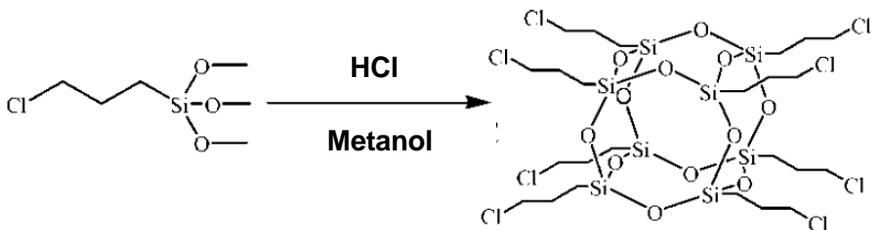


Fonte: BANEY, 1995

Weidner et al. foram os pioneiros na síntese do octakis(3-cloropropil)silsesquioxano (POSS-(Cl)₈). O método baseia-se na hidrólise ácida do 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) em metanol. A formação da estrutura organizada T_8 é alcançada em cerca de cinco

semanas e o rendimento é baixo (cerca de 27 a 31%) [27]. O esquema da reação está mostrado na Figura 4 a seguir:

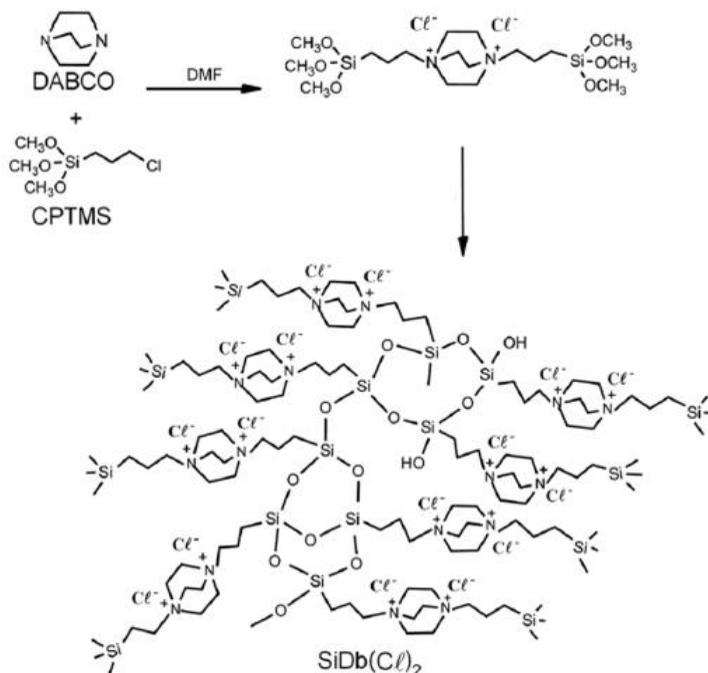
Figura 4: Esquema de síntese do octakis(3-cloropropil)silsesquioxano. O POSS(Cl)₈ é utilizado como precursor de vários materiais.



Fonte: GE et al, 2009.

Schneid et al. sintetizaram um silsesquioxano em ponte utilizando CPTMS e o 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) como ligante orgânico. A primeira etapa da síntese consiste na substituição nucleofílica nos dois átomos de nitrogênios do DABCO para a formação do precursor organossilano. As reações de hidrólise e policondensação ocorrem com a adição de HF fazendo com que os grupamentos metoxila sejam grupos de saída e o silsesquioxano (SiDb(Cl)₂) é formado como mostrado na Figura 5. O material final possui estrutura aleatória e é solúvel em água por possuir cargas positivas distribuídas por toda a sua estrutura [28].

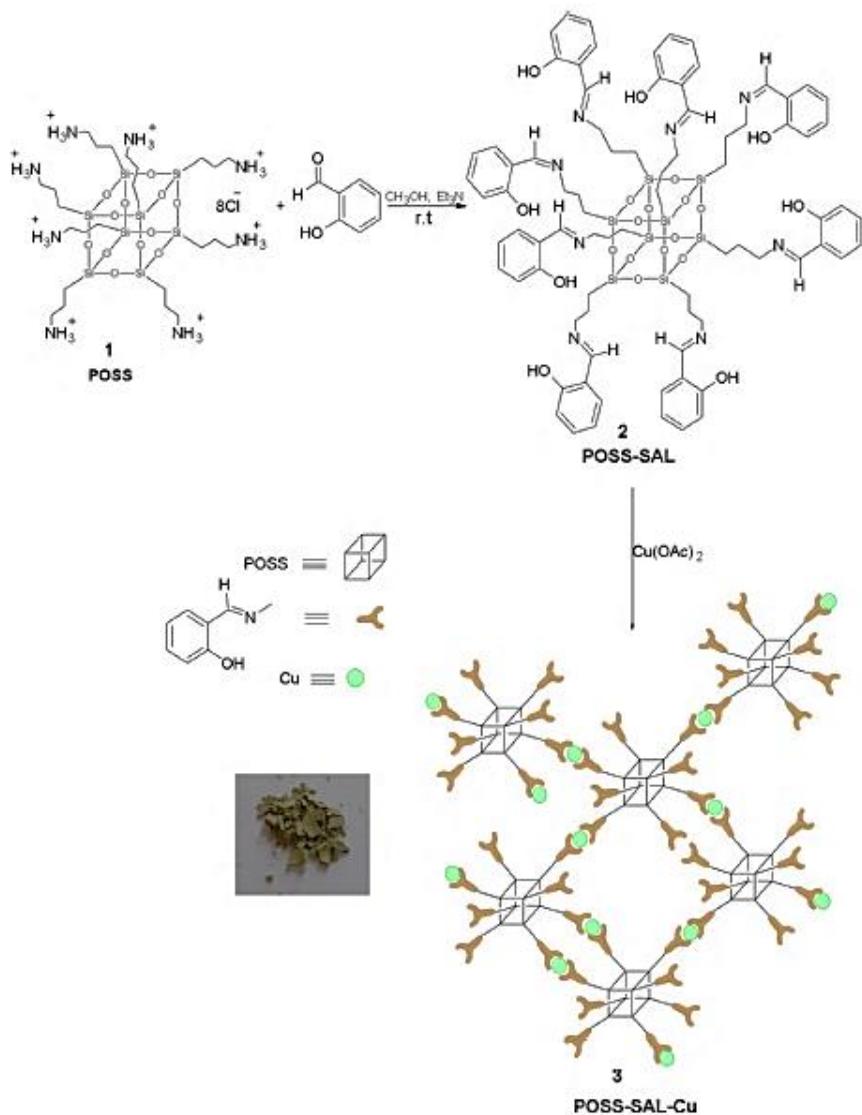
Figura 5: Esquema de síntese do $\text{SiDb}(\text{Cl})_2$.



Fonte: SCHNEID, 2014.

Akbari et al. sintetizaram um POSS com oito grupamentos salicilaldeído pendentos. O material sofreu reação com o precursor de cobre $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e formou-se um complexo utilizado como catalisador para reações de cicloadições azida-alcino em meio aquoso. As vantagens na utilização deste material estão na atividade catalítica superior a de outros catalisadores, fácil recuperação e reuso do mesmo [29]. A Figura 6 ilustra o processo de obtenção do POSS modificado com o ligante e o cobre.

Figura 6: Síntese do POSS com os grupamentos salicinaldeído pendentes e formação de complexo de cobre utilizado como catalisador de reações do tipo 'click reaction'.



Jesus et al. utilizaram o cloreto de 3-*n*-propilpiridínio silsesquioxano (SiPy^+Cl^-) como suporte de imobilização da enzima glicose oxidase (GOx) em um substrato condutor FTO (do inglês, *fluor tin oxide*) para a fabricação de um biossensor de glicose utilizando a técnica LbL (do inglês, *layer-by-layer*). Através de interações eletrostáticas entre o SiPy^+Cl^- e a GOx, evitou-se o lixiviamento da enzima durante a realização dos ensaios amperométricos. Devido ao efeito sinérgico obtido pelo SiPy^+Cl^- , a ftalocianina tetrassulfonada de cobre (II) e a enzima GOx, o biossensor mostrou um efeito eletrocatalítico frente ao analito H_2O_2 , que é o produto da reação de oxidação da glicose [30].

2.3 Método sol-gel de síntese

O termo sol é empregado para definir uma dispersão de partículas coloidais em um fluido, enquanto que o termo gel pode ser visto como um sistema formado pela rígida estrutura de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios [31,32].

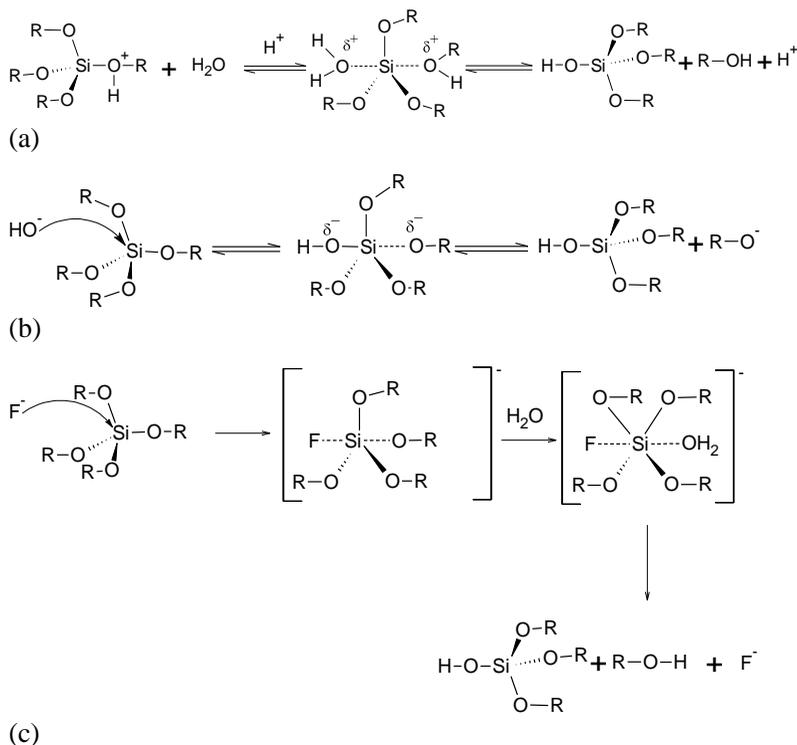
O processo sol-gel está relacionado com reações de hidrólise e policondensação na qual pequenas moléculas formam estruturas poliméricas com perda de substituintes. A utilização de organoalcóxissilanos faz com que as ligações Si—C tenham elevada estabilidade diante da hidrólise devido à baixa acidez de Lewis do silício [31]. Desta maneira, é possível incorporar uma larga variedade de grupos orgânicos na rede formada.

As reações de hidrólise e condensação ocorrem via substituição nucleofílica bimolecular no átomo de silício ($\text{S}_{\text{N}}2\text{-Si}$). Como os alcóxidos de silício possuem baixa reatividade comparada aos alcóxidos metálicos, catalisadores ácidos (H_3O^+), básicos (OH^-) e/ou nucleofílicos (F^- , hexametilfosforamida-HMPA) são adicionados ao processo para promover um aumento de velocidade das reações de hidrólise e condensação.

Sob condições ácidas, o grupo alcóxido é protonado em um primeiro momento. A densidade eletrônica é retirada do silício, tornando-o mais eletrofílico e mais suscetível ao ataque da água, formando um intermediário penta-coordenado. A carga parcial positiva sobre o grupo alcóxido confere a ele um ótimo grupo de saída. Em condições básicas, a hidroxila ataca diretamente o silício, formando um

intermediário penta-coordenado, com saída de um ânion alcóxido [31,33]. Com relação ao efeito catalítico do F^- , propõe-se que ocorre um deslocamento de um grupo -OR via S_N2 , pelo ataque do nucleófilo do F^- ao silício seguido pela preferencial hidrólise da ligação Si-F [34]. Os mecanismos estão mostrados na Figura 7.

Figura 7: Reações de hidrólise do processo sol-gel com catálise (a) ácida, (b) básica e (c) ataque nucleofílico do ânion fluoreto.



Fonte: O autor

Antes mesmo das reações de hidrólise terminarem, as reações de condensação já se iniciam. Este é um dos motivos pelo qual o mecanismo do processo sol-gel não é todo elucidado, pois são várias as espécies que estão sendo formadas concomitantemente com muitas variáveis envolvidas. Portanto, quando se inicia a etapa de condensação,

2.4 Nanopartículas metálicas

As nanopartículas (NPs) de metais nobres são uma grande área de pesquisa devido à potencialidade de aplicações em diversas áreas de conhecimento. As propriedades das nanopartículas metálicas, tais como condutividade elétrica, propriedades ópticas e área superficial, diferem daquelas dos materiais metálicos que lhe deram origem (*bulk*). Isso faz com que as aplicações tornem-se atrativas em diversos campos da ciência, tais como biotecnologia [36], catálise [37-39], geração e armazenamento de energia [40], medicina [41], e na fabricação de sensores e biosensores eletroquímicos [42-46], por exemplo.

Devido ao tamanho reduzido das nanopartículas metálicas, verifica-se que a fração de átomos presentes na superfície de uma nanopartícula é maior quando comparada ao sólido estendido. Desta forma, fenômenos interfaciais, tais como atividade catalítica e reatividade química são melhorados [47]. Porém, a elevada área superficial das NPs faz com que as mesmas sejam termodinamicamente instáveis, pois há uma alta energia associada à superfície e, assim, as mesmas tendem a formar aglomerados, ou, eventualmente metais estendidos, formados pela ligação metal-metal, atingindo um estado energético mais favorecido [48].

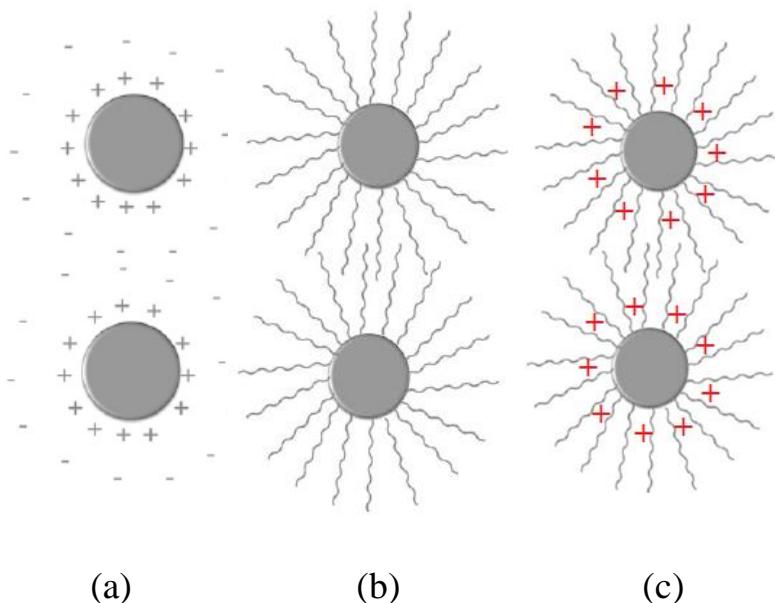
Com o intuito de manter as propriedades de tamanho e evitar a aglomeração, as NPs são sintetizadas com a ajuda de estabilizantes adequados. A eficácia de um agente estabilizante se dá pela compensação das forças atrativas de van der Waals, por meio de forças repulsivas e/ou eletrostáticas entre íons e contra-íons associados [49]. Assim, a estabilização pode ocorrer de três formas diferentes, como pode ser ilustrado na Figura 9:

(a) eletrostática: quando ocorre adsorção de íons à superfície das nanopartículas gerando uma dupla camada (ou multi camadas) que leva à repulsão coulombica das partículas. Isto é verificado através do aumento do potencial elétrico associado a esta camada, evitando a aglomeração das nanopartículas;

(b) estérica: este tipo de estabilização ocorre quando macromoléculas orgânicas ou polímeros são adsorvidos na superfície da nanopartícula, gerando uma barreira volumosa, evitando a aglomeração;

(c) eletroestérica: quando ocorre a combinação das duas formas de estabilização citados anteriormente [50].

Figura 9: Tipos de estabilização de nanopartículas metálicas em suspensão. Estabilização (a) eletrostática; (b) estérica e (c) eletroestérica.



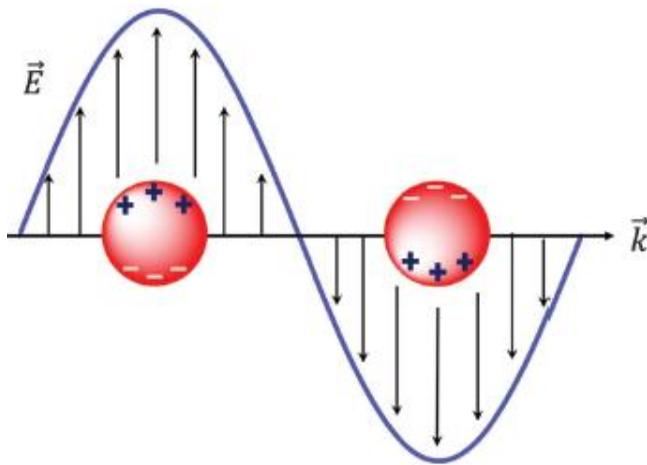
Fonte: Adaptado de NEOUZE, 2013.

Dentre os estabilizantes existentes e reportados na literatura, pode-se citar polímeros; tais como polivinilpirrolidona (PVP) [51], polietilenoimina (PEI) [52], polietilenoglicol (PEG) [53], líquidos iônicos [54,55], materiais derivados do grafeno [56,57] e alguns silsesquioxanos iônicos [58,59] dentre outros diversos materiais.

Uma das principais características de algumas nanopartículas metálicas está associada à chamada banda de ressonância dos plasmons de superfície, SRP (do inglês, *Surface Plasmon Resonance*). Esta banda ocorre na região do espectro UV-Vis e é proveniente da oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução, ausente nos átomos ou aglomerados metálicos. Esta absorção é induzida pela interação desses elétrons com o campo elétrico da radiação eletromagnética [60]. As características espectrais das SRP são diretamente determinadas por parâmetros físicos do sistema, tais como tamanho, forma, metal nanoparticulado e índice de refração do meio. A Figura 10 mostra o

processo de interação da radiação eletromagnética com nanopartículas esféricas [61].

Figura 10: Representação esquemática do fenômeno de SPR em nanopartícula metálica esférica.



Fonte: OLSON, 2015.

As nanopartículas podem ser sintetizadas de diferentes formas. Dois procedimentos são os mais conhecidos e citados na literatura: o método *top down* e o *bottom up*. O que difere nesses dois procedimentos de síntese é que no primeiro ocorre a diminuição de tamanho do material de partida que está em escala *bulk*. Isso é alcançado por meio de processos físicos, tais como o uso da radiação micro-ondas, por exemplo [62]. No método *bottom up*, ocorre a redução química de um precursor metálico, gerando átomos que se aglomeram e formam clusters, formando as nanopartículas. Os agentes redutores mais utilizados neste processo de síntese são borohidreto de sódio, hidrazina, ácido ascórbico, ácido fórmico, entre outros [63].

Já foram obtidas NPs de diversos metais, dentre eles ouro, prata, níquel, paládio, etc. Devido às propriedades condutoras e eletrocatalíticas das nanopartículas de ouro, as mesmas têm sido extensivamente utilizadas na construção de novos sensores e biosensores eletroquímicos, uma vez que melhora o sinal de corrente bem como ajuda no processo de catálise de reações redox aumentando o seu interesse em aplicações eletroanalíticas.

2.5 Eletrodos quimicamente modificados

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) possuem um substrato condutor modificado com espécies eletroativas, estando na forma de filmes finos, monocamadas ou como revestimentos. Estes eletrodos são fabricados para uma aplicação particular, o que não é possível quando se utiliza um eletrodo não modificado. Além disso, oferecem vantagens na resposta eletroquímica e analítica, tais como a catalise de reações redox de espécies que apresentam altos valores de potencial em eletrodos não modificados e o aumento da sensibilidade e seletividade na aplicação desejada [64].

O principal objetivo da modificação é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução como uma forma de alterar a reatividade e seletividade do sensor base, favorecendo o desenvolvimento de eletrodos para vários fins e aplicações [65].

A escolha do material de trabalho na modificação de eletrodos eletroquímicos é fundamental, uma vez que a utilização de um EQM deve ser justificada pelo aumento da sensibilidade e/ou seletividade numa determinação eletroanalítica [66].

No trabalho de Shahrokhian et al., os autores propuseram a modificação de uma superfície de carbono vítreo com variadas nanoestruturas de carbono, tais como nanotubos de carbono, óxido de grafeno e óxido de grafeno reduzido. O aumento do pico de redução da furazolidona, um agente antibacteriano e anticâncer, com o uso dos nanomateriais, mostrou que a modificação eletródica é vantajosa frente ao carbono vítreo não modificado, o qual não apresentou nenhum sinal voltamétrico para este analito [67].

A imobilização de nanopartículas de ouro em eletrodos de platina mostrou excelente atividade eletrocatalítica frente ao óxido nítrico (NO), segundo Jin et al. Utilizando voltametria de pulso diferencial, DPV (do inglês, *differential pulse voltammetry*), verificou-se aumento na resposta de corrente, além de deslocamentos catódicos nos picos de oxidação quando comparados ao eletrodo de platina sem modificação. O aumento da eficiência eletrocatalítica do eletrodo nanoestruturado foi atribuída às nanopartículas de ouro, que agem como uma ‘antena’, que eficientemente funilam os elétrons entre o eletrodo e o eletrólito [68].

Em comparação aos outros eletrodos existentes na eletroquímica, uma característica inerente de um EQM é que o material modificador, quando é ligado ou revestido na superfície do eletrodo, oferece as suas propriedades químicas, eletroquímicas, óticas, elétricas e de transporte.

Com isso, a superfície de um EQM integrada é mais diversificada do que a dos eletrodos de íons seletivos, por exemplo. Enquanto os EQM podem operar na forma amperométrica, voltamétrica e potenciométrica, ou seja, uma reação faradaica (transferência de carga) sendo a base da medida, os eletrodos de íons seletivos são geralmente utilizados em formatos potenciométricos onde diferença de potencial interfacial é medida [69].

A cinética da transferência de elétrons também é aumentada quando se modifica um substrato condutor. Estas modificações incluem a adsorção, ligação covalente, eletropolimerização, entre outros. Desta maneira, a modificação da superfície é, em geral, conduzida através da transmissão das propriedades físico-químicas do modificador ao eletrodo, dentre as quais pode-se citar o aumento da atividade electrocatalítica devido ao uso de materiais com grande área superficial; seletividade frente ao analito devido à imobilização de grupos funcionais e dopantes específicos; cinética de difusão mais rápida de alguns materiais e extração e acumulação de um analito na superfície do eletrodo [70].

Tendo em vista as características dos EQM, bem como a variedade de modificadores que podem ser utilizados, é extensa a gama de aplicações aonde estes eletrodos podem ser destinados.

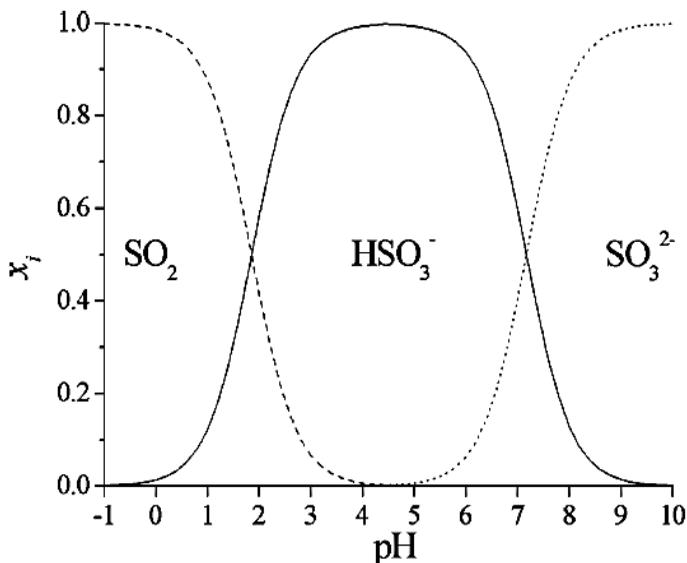
2.6 *Determinação de sulfito em diferentes matrizes*

Sulfitos ou agentes sulfitantes têm sido utilizados para a preservação de alimentos, pois possuem alta eficiência na prevenção da oxidação e crescimento bacteriano, assim como no controle de reações enzimáticas e não-enzimáticas [71]. Essas substâncias podem também derivar da produção endógena de leveduras durante a fermentação de vinho e cervejas [72].

Por propiciarem a melhora das funções de condicionamento e estabilização, estes agentes melhoram a aparência e mantêm a qualidade de alimentos, bebidas e vinhos em geral, pois atuam na inibição da deterioração provocada por bactérias, fungos e leveduras em alimentos ácidos durante processamento e estocagem. Como aditivos de alimentos incluem-se o dióxido de enxofre, sulfito de sódio, monoidrogenossulfito de sódio e potássio, metabissulfito de sódio e potássio, entre outros. Eles são todos quimicamente equivalentes (SO_2 , HSO_3^- , SO_3^{2-} e $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$) após

a incorporação ao alimento ou bebida em um determinado pH como mostrado no gráfico de distribuição de espécies na Figura 11 [73,74].

Figura 11: Gráfico de distribuição de espécies em solução aquosa, expresso como fração molar do enxofre total, $x_i = \text{SO}_2$, HSO_3^- , SO_3^{2-} , como função do pH.



Fonte: STREETER, 2005.

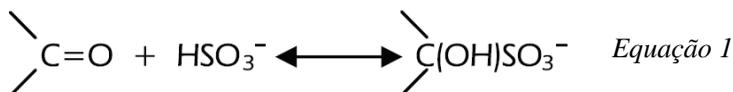
O uso de conservadores e outros aditivos alimentares em diferentes países é limitado por legislações específicas. O Brasil, assim como outros países, segue as recomendações do JECFA (*Joint Expert Committee on Food Additives*) na utilização segura dos aditivos em alimentos.

De acordo com a legislação brasileira, dióxido de enxofre e seus sais são classificados como aditivos alimentares e seu emprego está restrito a alguns alimentos conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Alguns alimentos em que os agentes sulfítantes podem ser adicionados com a função de conservadores e seus respectivos limites máximos, segundo a legislação brasileira.

<i>Alimentos</i>	<i>Limite máximo (g/100 g – g/100 mL) Expresso em SO₂ residual</i>
Batatas fritas congeladas	0,01
Bebidas não alcoólicas à base de soja	0,004
Frutas dessecadas	0,01
Néctares de frutas	0,02
Passas de frutas	0,15
Picles	0,01
Vinhos	0,035
Xarope de glicose	0,004

Parte dos sulfitos adicionados em alimentos pode se ligar reversível ou irreversivelmente a outras moléculas presentes na matriz, como aldeídos, cetonas, açúcares, taninos e proteínas, originando diferentes formas combinadas desses aditivos. A fração de sulfitos que não se liga a outros compostos é definida como sulfito livre. O sulfito ligado é normalmente representado pela proporção do aditivo que está na forma de adutos hidroxissulfonados formados pela reação de grupos carbonilas com o íon HSO_3^- . A equação pode ser representada da seguinte forma:

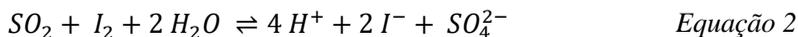


Os adutos ligados irreversivelmente são formados, geralmente quando os sulfitos reagem com alcanos ou compostos aromáticos para formar ácidos sulfônicos, não sendo recuperados quando o alimento

sulfitado é submetido a condições alcalinas ou quando é destilado em meio ácido [75].

Com relação aos métodos de análise já conhecidos, o procedimento de Monier-Willians foi o primeiro para a determinação de sulfito em alimentos e bebidas [76]. O método baseia-se na separação do dióxido de enxofre da matriz alimentar, através do aquecimento com ácido clorídrico por aproximadamente duas horas. O dióxido de enxofre liberado é coletado em uma solução de peróxido de hidrogênio, onde é oxidado a ácido sulfúrico e, em seguida, titulado com solução de hidróxido de sódio. A concentração de dióxido de enxofre é relacionada diretamente com a quantidade de ácido sulfúrico gerado. Esse método quantifica sulfitos totais no alimento, que corresponde ao sulfito livre mais uma fração dos sulfitos ligados.

Outro método bastante utilizado, principalmente na indústria de vinhos, faz uso da titulação iodimétrica, baseada no método Ripper [77]. Este método consiste na titulação redox do dióxido de enxofre, segundo a reação mostrada abaixo:



O controle dos níveis de sulfito nos vinhos é feito mediante este procedimento, pois é barato e rápido, entretanto é restrito a amostras de vinhos brancos, pois há grande dificuldade da interpretação do ponto de viragem em amostras de vinho tinto [78].

2.6.1 Determinação eletroanalítica de sulfitos

Diversas técnicas analíticas têm demonstrado a importância de desenvolver novos métodos rápidos, precisos e seletivos para a análise de espécies de sulfito em alimentos e bebidas tais como cromatografia líquida de alta eficiência [79], eletroforese capilar [80], quimioluminescência [81] e espectrofotometria [82], dentre outros.

Os métodos citados acima são precisos e oferecem resultados satisfatórios quando comparados com o método oficial de Monier-Willians. Entretanto, a maioria deles precisa de um pré-tratamento da amostra, além do alto custo operacional e de manutenção. Dessa maneira, os métodos voltamétricos vêm ganhando espaço na determinação de sulfito, pois são técnicas simples e de baixo custo. Vários exemplos na literatura relatam a oxidação do sulfito utilizando

eletrodos modificados com diversos materiais ou através da imobilização da enzima sulfito oxidase ou ainda a partir de algum complexo metálico mimético à enzima [83,84].

Rawal et al. desenvolveram um biossensor imobilizando a enzima sulfito oxidase (SOx) em eletrodo de ouro modificado com nanopartículas magnéticas de Fe₃O₄. O biossensor apresentou resposta ao analito em 0,2 V vs. Ag/AgCl com uma faixa de trabalho linear entre 0,50 - 1000 μmol L⁻¹ e limite de detecção de 0,15 μmol L⁻¹. Este biossensor apresentou vantagens frente aos já reportados devido à eletrocatalise do sulfito em potenciais mais baixos, desta maneira, evitando os interferentes tais como ascorbato, cisteína, frutose e etanol. Além disso, o baixo limite de detecção e estabilidade no tempo de estocagem são promissores [85].

Beitollahi et al. determinaram sulfito e fenol por voltametria de onda quadrada, SWV (do inglês, *square wave voltammetry*), utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com líquidos iônicos e nanofolhas de grafeno. O eletrodo apresentou uma resolução de picos de aproximadamente 200 mV entre o sulfito e o fenol, além de um baixo limite de detecção para o sulfito de 20 nmol L⁻¹ [86].

Sartori et al. determinaram sulfito através da oxidação do analito em um eletrodo de carbono vítreo, GCE (do inglês, *glassy carbon electrode*) modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) e o polímero poli(alilamina hidrocloreada) (PAH). O potencial de pico anódico para o sulfito no eletrodo modificado ocorreu em +0,41 V, enquanto no GCE não modificado, esta oxidação ocorre em +0,89 V. Utilizando SWV, os autores conseguiram obter uma relação linear de concentração de sulfito na faixa de 11 – 390 μmol L⁻¹, com limite de detecção de 4,2 μmol L⁻¹. O eletrodo modificado foi utilizado para a determinação de sulfito em vinagre, picles, água de coco e coco ralado [87].

A determinação de sulfito a partir de sua oxidação eletroquímica tem desvantagem, pois há forte tendência de interferência dos componentes da amostra que são oxidados em quase o mesmo potencial que o sulfito. As principais espécies interferentes presentes em amostras de bebidas e alimentos são glicose, sacarose, frutose, ascorbato e polifenólicos, compostos presentes em amostras de vinho e suco de frutas [88].

Desta forma, a determinação de sulfito através de sua redução torna-se uma alternativa, por que em potenciais mais negativos, os interferentes não causam problema para o sinal analítico. Apenas alguns

estudos utilizaram a redução eletroquímica do sulfito para fins analíticos. Os eletrodos de trabalho utilizados nesses estudos foram de carbono vítreo [89], microeletrodos de ouro chapeados com cobre [90] e carbono vítreo modificado com óxido de rutênio-hexacianoferrato [91]. Em todos os casos, a quantificação seletiva e sensível do sulfito foi alcançada.

3 OBJETIVOS

3.1 *Objetivo Geral*

Sintetizar o material híbrido cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano na forma solúvel em meio aquoso e utilizar como estabilizante de nanopartículas de ouro para a construção de eletrodos modificados. A aplicação destes dispositivos visa à determinação de sulfito em diferentes amostras de bebidas.

3.2 *Objetivos Específicos*

- Sintetizar o cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano utilizando o método sol-gel;
- Caracterizar estruturalmente o material sintetizado por técnicas espectroscópicas, tais como, UV-Vis, FTIR, NMR de ^{13}C e ^{29}Si ;
- Sintetizar nanopartículas de ouro estabilizadas pelo $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ utilizando redução com do sal de ouro e NaBH_4 como agente redutor e caracterizar por microscopia de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy*, TEM), DLS (do inglês, *dynamic light scattering*); UV-Vis e potencial- ζ ;
- Preparar eletrodos de pasta de carbono utilizando o $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ e as AuNPs como agentes modificadores;
- Caracterizar os eletrodos por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês, *electrochemistry impedance spectroscopy*), voltametria cíclica, CV (do inglês, *cyclic voltammetry*) e espectroscopia dispersiva de raios X (EDS, do inglês, *energy-dispersive X-ray spectroscopy*);
- Estudar o comportamento eletroquímico do sulfito por voltametria cíclica nos diferentes eletrodos modificados;
- Verificar a técnica voltamétrica que apresente maior compromisso entre perfil voltamétrico e sinal analítico frente ao sulfito;
- Construir curvas de calibração para o sulfito e determinar os parâmetros analíticos;

- Aplicar o eletrodo modificado mais promissor na determinação de sulfito em vinhos brancos e água de coco comparando com o método iodimétrico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Reagentes e Soluções

Todos os reagentes empregados para os processos de síntese e aplicações são de grau analítico. As soluções aquosas foram todas preparadas com água ultrapura, obtidas em um sistema Milli-Q (Millipore, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm. No Quadro 1 estão descritos os reagentes utilizados durante o trabalho.

Quadro 1: Reagentes utilizados nos processos de síntese e aplicação.

Reagentes 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	$\geq 97,0\%$
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$	Across 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%*
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Nuclear	95-98%
Sulfito de sódio	Na_2SO_3	Vetec	98,0%
Boroidreto de sódio	NaBH_4	Vetec	$>98,0\%$
Grafite	C	Sigma-Aldrich	99,99%
Ferrocianeto de potássio	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Sigma-Aldrich	99,0%
Ferricianeto de potássio	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	Sigma-Aldrich	98,5%
Ácido tetracloroáurico	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99,9%

*Teor dissolvido em água

4.2 Procedimentos Experimentais

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

Em um balão de 500 mL contendo 150 mL de etanol, foram adicionados 80 mL de tetraetilortossilicato (TEOS) sendo o conteúdo agitado por alguns minutos. Em seguida, adicionou-se 15,0 mL de uma solução HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para a pré-hidrólise do precursor. Esta mistura foi mantida à temperatura ambiente por 2,5 h, sob agitação constante. Posteriormente, 104 mL de (3-cloropropil)trimetoxissilano foram adicionados e o conteúdo deixado sob agitação à temperatura ambiente por mais 2 h.

A mistura foi transferida para um béquer e aquecida a 55°C em banho de glicerina por mais 60 h. Após este período, houve a formação de um gel duro. O mesmo foi quebrado em um almofariz com pistilo e levado à estufa à temperatura de 110°C por mais 52 h. Formou-se o xerogel em pedaços com aspecto vítreo. O material final foi macerado e passado em peneira de 60 e 250 mesh.

Em um balão de 250 mL contendo 100 mL de tolueno foram colocados 10 g de xerogel. A mistura foi agitada por 10 min em temperatura ambiente e, em seguida, foram adicionados 20 mL de 4-metilpiridina, sendo o conteúdo final refluxado por 24 horas sob agitação mecânica. O solvente, então, removido por decantação e o sólido, após ser lavado com 500 mL de etanol, foi seco em um rotaevaporador em uma temperatura de 50°C .

O material final foi caracterizado por titulação potenciométrica e titulação condutométrica simultaneamente para verificar a capacidade de troca iônica do material. Desta maneira, foram pesados 0,03 g do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ e solubilizados em 30 mL de água ultrapura. O conteúdo foi titulado com solução previamente padronizada de AgNO_3 de concentração $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Para as medidas de titulação potenciométrica foi utilizado um pHmetro WTW 330i, com um eletrodo de fio de prata como eletrodo de trabalho e eletrodo de Ag/AgCl como referência. As medidas condutométricas foram realizadas com o equipamento BANTE instrument/950, previamente calibrado com solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ a uma temperatura de 25°C .

O espectro de NMR de ^{13}C foi obtido através de um espectrômetro de ressonância magnética nuclear 400 MHz da VARIAN modelo NMR AS 400 solubilizando-se 40 mg do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ em D_2O e

tetrametilssilano (TMS) como referência interna e temperatura de *probe* mantida em 25 °C nas condições típicas de operação.

O espectro de NMR de ^{29}Si foi realizado em um espectrômetro Bruker AC 300P com a técnica de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico CP/MAS (do inglês, *Cross Polarization Magic Angle Spinning*) acoplada. Foi aplicado uma sequência de pulso com tempo de contato de 1 ms, intervalo de pulso de 2 s e tempo de aquisição de 133 ms.

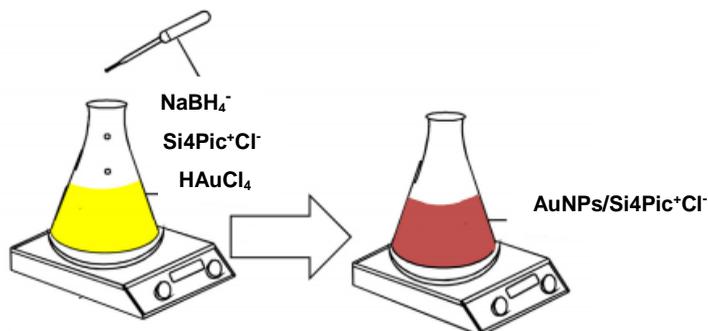
O espectro UV-Vis do material foi realizado solubilizando-se o material em água e feita a medida em cubeta de quartzo com caminho ótico de 1 cm. O espectrofotômetro utilizado foi da marca Agilent, modelo Cary 60 (Agilent Technologies, EUA).

Os espectros de FTIR do xerogel e do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ foram feitos em pastilha de KBr seco e realizadas num espectrofotômetro da marca Perkin Elmer Spectrum 100, na região de 4000 a 450 cm^{-1}

4.2.2 Síntese e caracterização de AuNPs estabilizadas em $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$

A síntese das nanopartículas de ouro estabilizadas no polímero (AuNPs/ $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$) foi realizada a partir de 2,5 mL de uma solução 8 g L^{-1} de $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ e adição de 300 μL de solução 0,2 mol L^{-1} de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mantidos sob agitação magnética durante 10 min. Posteriormente, 1000 μL de NaBH_4 0,4 mol L^{-1} foram adicionados rapidamente à solução. Verificou-se a mudança de coloração da solução, de amarela para vermelha escura, indicando a formação das nanopartículas de ouro, como mostrado no esquema da Figura 12.

Figura 12: Esquema do preparo das nanopartículas de ouro utilizando o $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ como estabilizante e NaBH_4 como agente redutor.



Fonte: Adaptado de IQBAL, 2016 [92].

A suspensão das AuNPs foi caracterizada por espectroscopia UV-Vis, DLS, potencial- ζ e TEM. O DLS e o potencial- ζ foram realizados 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 pelas equações de decaimento exponencial de primeira, segunda ou terceira ordem, sendo que a utilizada foi a que apresentou melhor correlação.

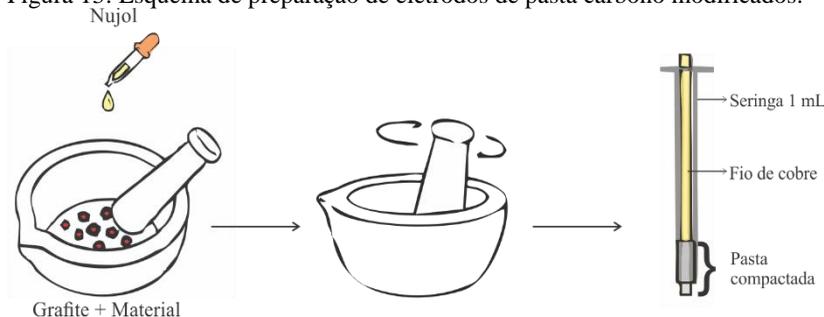
As análises de TEM foram realizadas em um microscópio JEOL JEM1011 a uma voltagem de aceleração de 100 kV, no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da UFSC. O preparo das amostras foi realizado pelo gotejamento de alíquotas de 5 μL das suspensões de AuNPs em grades de cobre recobertos por carbono e as medidas feitas após a evaporação total do solvente. O tamanho das partículas foi determinado pela contagem manual utilizando-se o software ImageJ.

4.2.3 *Preparação e caracterização de eletrodos de pasta de carbono modificados com $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ e $\text{Au-Si4Pic}^+\text{Cl}^-$*

Em um almofariz de ágata, foram macerados 150 mg de grafite em pó juntamente com 100 μL da suspensão coloidal de nanopartículas de ouro ou da solução de $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ durante 10 minutos. A mistura foi colocada para secar em um dessecador ao vácuo por 20 minutos. Posteriormente, foram adicionados 30 mg de Nujol (15 % m/m) e o conteúdo macerado por mais 20 minutos. A pasta resultante foi colocada

em uma seringa de plástico de 1 mL e um fio de cobre inserido para manter o contato elétrico. O CPE sem modificação foi feito da mesma maneira, entretanto, sem os materiais modificadores e sem a etapa de secagem no dessecador. A Figura 13 ilustra o processo de construção dos eletrodos de pasta de carbono.

Figura 13: Esquema de preparação de eletrodos de pasta carbono modificados.



Fonte: O autor.

Os eletrodos foram caracterizados por CV, EIS e EDS. 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 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; o contra-eletrodo de Pt, e os eletrodos de trabalho CPE, CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ e CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻.

As medidas de EIS foram realizadas em KCl 0,1 mol L⁻¹ contendo 5,0 mmol L⁻¹ de K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] (1:1) usando o modo circuito aberto, com 5 mV de amplitude e faixa de frequência de 0,1 a 100.000 Hz.

As medidas de EDS foram realizadas em um espectrômetro de energia dispersiva de raios-X acoplado ao microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM-6390V com voltagem de aceleração de 15 kV.

4.2.4 *Estudo eletroquímico do sulfito utilizando CPE, CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ e CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻*

Foram realizados estudos de CV com os diferentes eletrodos na presença de sulfito em eletrólito H₂SO₄, intervalo de potencial de +0,1 até -0,8 V com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ para avaliar a redução do sulfito. Para evitar a interferência de oxigênio molecular nas análises, N₂ gasoso foi borbulhado nas soluções de eletrólito durante 10 min. As soluções utilizadas para as análises foram medidas em um pHmetro modelo HI 2221 (HANNA Instruments, EUA). A cada realização de medidas, uma nova solução de Na₂SO₃ foi preparada e padronizada com solução de iodo previamente padronizada com solução de Na₂S₂O₃, segundo método descrito na literatura [77].

As medidas de voltametria de varredura linear, LSV (do inglês, *linear sweep voltammetry*), DPV e SWV foram realizadas com as mesmas velocidades de varredura obtidas a partir do ajuste dos parâmetros experimentais de cada técnica.

4.2.5 *Determinação de sulfito em amostras reais*

As curvas de calibração foram obtidas a partir de adições sucessivas de solução padrão de Na₂SO₃ utilizando a SWV em eletrólito H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ com os parâmetros de frequência, amplitude de pulso e incremento de potencial previamente otimizados.

Foram realizadas determinações de sulfito em amostras de água de coco, vinho branco suave e seco adquiridos em supermercado na região de Florianópolis, SC. Para a determinação, utilizou-se 9,00 mL de eletrólito H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ e 1,00 mL da amostra em uma célula eletroquímica. Não houve a necessidade de nenhum tratamento prévio ou abertura de amostra. A detecção foi feita mediante a utilização dos eletrodos de referência de SCE, contra-eletrodo de Pt e o CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ como eletrodo de trabalho.

Para fins de validação da metodologia aplicada, realizaram-se testes com um método comparativo. Fez-se titulações das amostras utilizando o método de Ripper, descrito na seção 2.6 deste trabalho. Para isso, adicionou-se 50 mL de cada amostra de vinho branco e água de coco, 3 mL da solução aquosa de ácido sulfúrico 50% (v/v) e 2 mL de suspensão de amido em um erlenmeyer. Titulou-se com a solução

padronizada de iodo até o aparecimento da cor azul persistente. Todas as titulações foram feitas em triplicata.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

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

A síntese e caracterização do polímero $\text{Si}_4\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ já é conhecida quando se apresenta na forma insolúvel em meio aquoso [93]. Quando alguns parâmetros sintéticos são alterados, tais como tempo de reação e quantidade de ligante, este material apresenta-se na forma solúvel em solventes tais como água e etanol. As caracterizações da forma solúvel em água desse mesmo material ainda não foram reportadas, assim como as variadas aplicações as quais o material pode servir. A síntese ocorre, primeiramente, com a hidrólise e condensação do precursor TEOS com catálise ácida. Nesta etapa da síntese, há a formação de uma rede silícica que servirá de matriz inorgânica para a incorporação da parte orgânica no material. A adição do organossilano CPTMS ocorre posteriormente, para que os grupos orgânicos reativos se arranjam na superfície da matriz. Desta maneira, os mesmos estarão disponíveis para sofrer reações de substituição nucleofílica com diversos ligantes.

O xerogel formado sofre reação de substituição nucleofílica $\text{S}_{\text{N}}2$ com o ligante 4-metilpiridina. A Figura 14 mostra o esquema de síntese do xerogel e a modificação com a 4-metilpiridina.

Para avaliar a capacidade de troca iônica do material, foram realizadas titulações potenciométrica e condutométrica. Verificou-se que a média da capacidade de troca iônica foi de 3,09 mmol Cl^-/g material ($n=3$), como mostrado na Figura 15, com desvio padrão de 1,15 %. A quantidade de grupamentos incorporados na matriz é duas vezes mais elevada quando comparado ao material insolúvel em meio aquoso [93]. Desta forma, verifica-se que houve maior incorporação de grupamentos 4-Pic na superfície do material fazendo com que se tenham mais cargas positivas envolvidas em torno do material, havendo maior solvatação, portanto, explicando a solubilidade em solventes de alta constante dielétrica, tais como água e etanol.

Figura 14: Esquema de síntese do xerogel e a modificação com o ligante 4-metilpiridina, formando o Si4Pic⁺Cl⁻

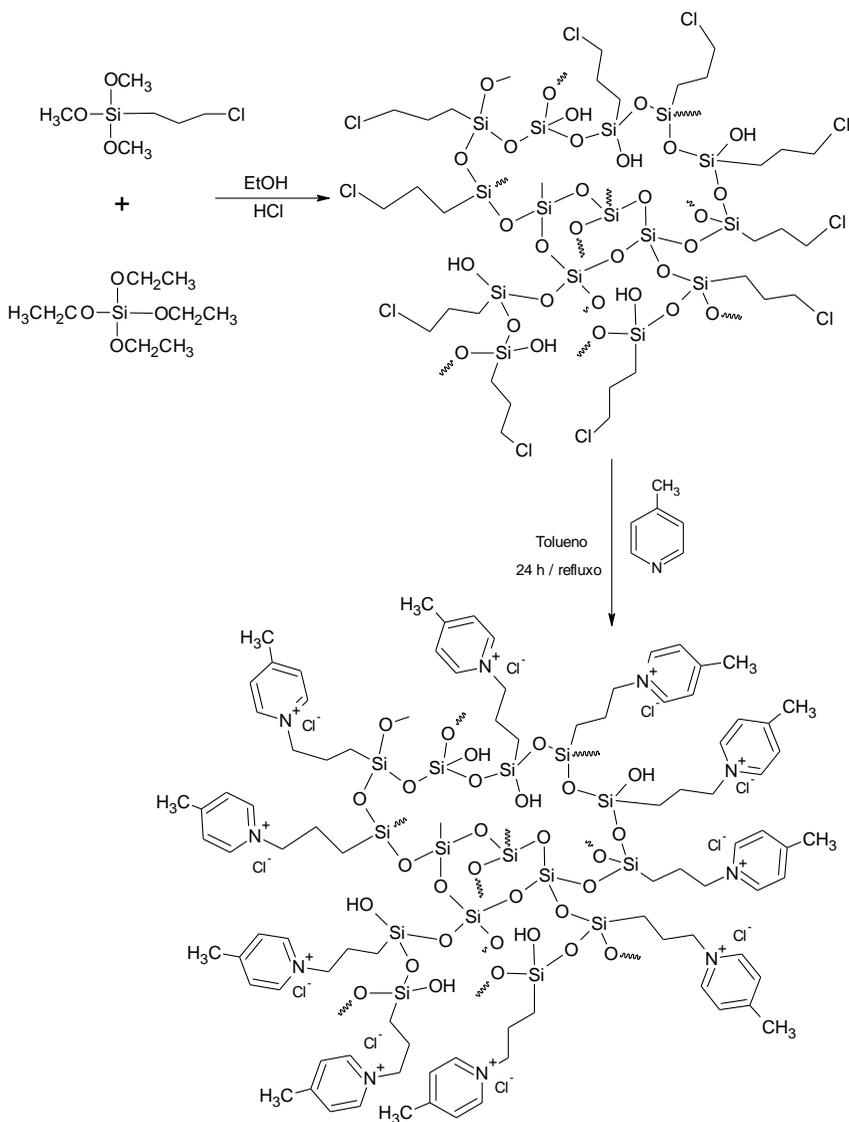
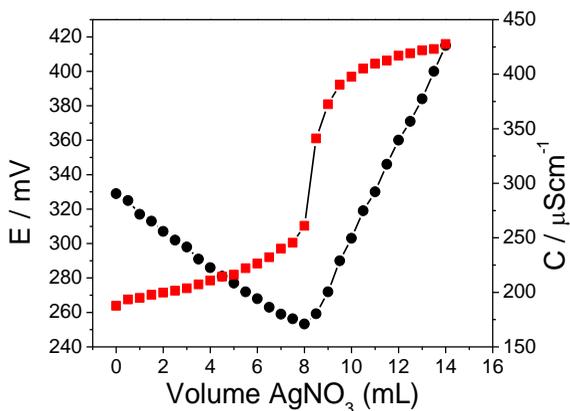
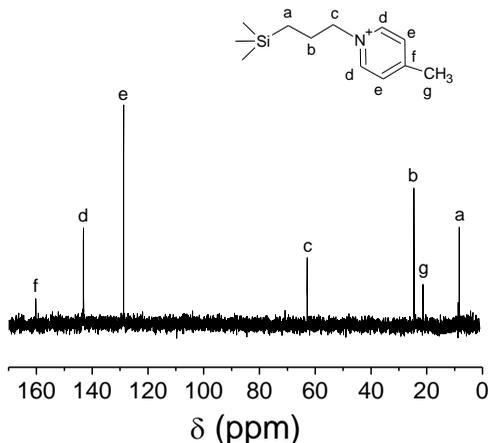


Figura 15: Titulação potenciométrica e condutométrica do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ para a verificação da quantidade dos cloretos trocáveis.



O espectro de NMR de ^{13}C , Figura 16, mostra que a incorporação da 4-Pic à matriz do xerogel foi realizada com sucesso. O sinal em 62,90 ppm indica que houve a reação do nitrogênio piridínico com o C- α do grupamento *n*-propil. Isto é confirmado mediante o desaparecimento do sinal referente à ligação C-Cl, que aparece em torno de 47 ppm [94]. Além disso, a carga positiva do nitrogênio confere um deslocamento para regiões mais desblindadas, que afeta, também, os sinais dos carbonos do anel piridínico, deslocando-se em torno de 4 a 10 ppm quando comparado a 4-(metil)piridina isolada [95].

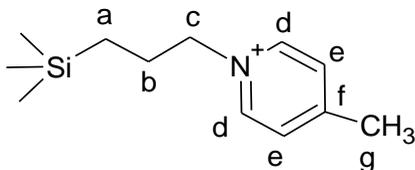
Figura 16: Espectro de NMR de ^{13}C do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ em D_2O , usando TMS como referencial interno.



Os deslocamentos químicos referentes ao NMR de ^{13}C atribuídos na Figura 16 estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Atribuições de NMR de ^{13}C do $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$

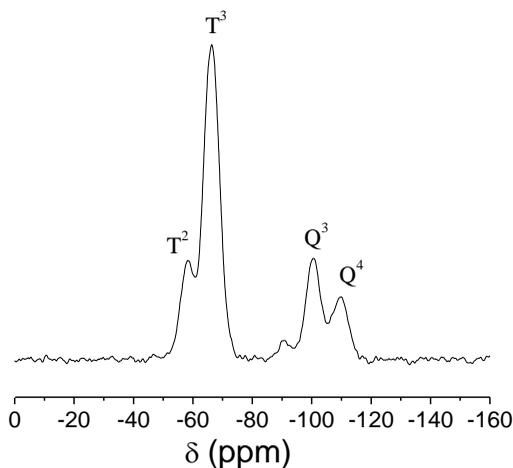
	Deslocamento Químico (ppm)
C_a	8,35
C_b	24,58
C_c	62,90
C_d	143,15
C_e	128,74
C_f	160,22
C_g	21,33



O espectro de NMR de ^{29}Si no estado sólido foi utilizado para a obtenção de informações sobre a estrutura, assim como os vários ambientes de átomos de silício do esqueleto silsesquioxano e a ligação dos grupos pendentes. Na Figura 17, observam-se dois sinais distintos,

referente às diferentes unidades de silício presente no material. O sinal bem definido em -66 ppm com um ombro em -58 ppm confirma a presença de unidades T^3 [$C-Si(OSi\equiv)_3$] e T^2 [$C-Si(OSi\equiv)_2OH$], respectivamente [96] que equivalem à parte do esqueleto silsesquioxano formado com os grupamentos orgânicos. Na região de -100 ppm verificam-se as unidades Q^3 , que conferem o ambiente dos silanóis ($\equiv SiO$) $_3Si(OH)$. Em -109 ppm pode-se atribuir à unidade silicato Q^4 , representado por ($\equiv SiO$) $_4Si$ [97]. Desta maneira, juntamente com o NMR de ^{13}C , pode-se confirmar a estrutura do silsesquioxano apresentado na Figura 14.

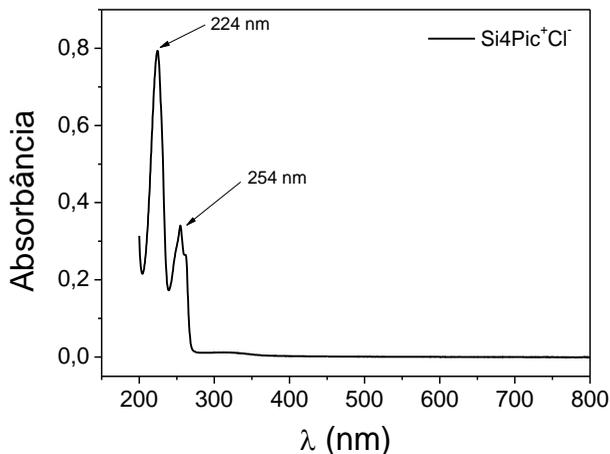
Figura 17: Espectro de NMR de ^{29}Si do $Si_4Pic^+Cl^-$ em estado sólido utilizando a técnica CP-MAS.



Sabe-se que os grupamentos orgânicos presentes no material possuem cromóforos que apresentam absorção na região do ultravioleta-visível. Portanto, pode-se caracterizar a incorporação desses ligantes através da espectroscopia UV-Vis, mostrado na Figura 18 a seguir. Duas bandas na região do ultravioleta foram observadas, uma de menor energia em 254 nm referente à transição $\pi-\pi^*$ do anel piridínico [98] e outra em 224 nm, de maior energia, atribuída à transição do tipo π -stacking dos diversos grupamentos piridínicos presentes no material. Esta atribuição foi feita devido à proximidade destes grupamentos orgânicos no material final. O mesmo já foi observado por Doshi et al.

em complexos de cobre tetranucleares com os grupamentos piridina e pentafluorofenil [99].

Figura 18: Espectro de absorção molecular na região do ultravioleta-visível do Si4Pic⁺Cl⁻ em água.



Com a espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) verificou-se as principais bandas dos grupamentos orgânicos e inorgânicos presentes no material. No xerogel, as principais bandas referentes aos estiramentos simétricos e assimétricos da ligação Si-O-Si foram observadas na região de 1134-1068 cm^{-1} . Estiramentos da ligação $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ foram observados em 2978 cm^{-1} , além do estiramento C-Cl em 696 cm^{-1} . Quando ocorre a funcionalização do xerogel com a 4-Picolina, há o aparecimento de bandas de estiramento C=N em 1644 cm^{-1} , C=C em 1575 cm^{-1} e C-N em 1332 e 1290 cm^{-1} , além das bandas já presentes no xerogel. A Figura 19 a seguir mostra os espectros de FTIR do xerogel e do Si4Pic⁺Cl⁻ e na Tabela 3 os valores com suas respectivas atribuições.

Figura 19: Espectros de FTIR do xerogel não modificado e do material híbrido Si4Pic⁺Cl⁻ obtidos em pastilhas de KBr.

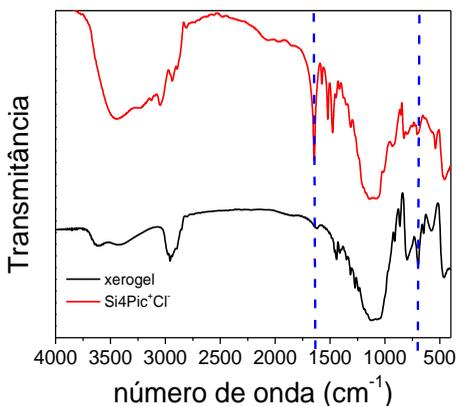


Tabela 3: Números de onda atribuídos ao xerogel, 4-Pic e ao Si4Pic⁺Cl⁻

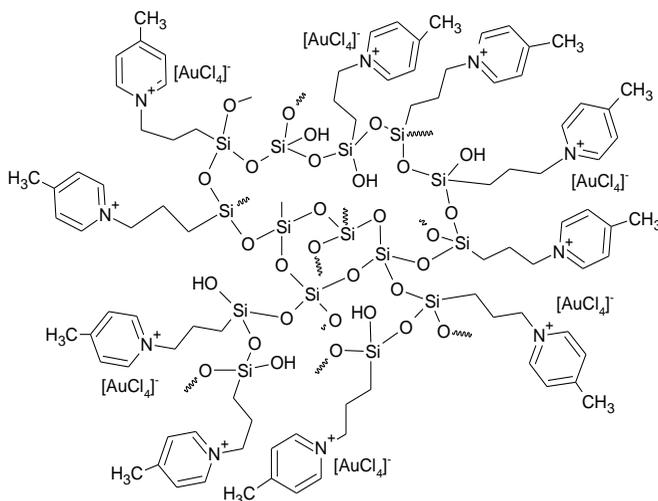
Atribuição	4-Pic (cm ⁻¹) ^[100,101]	Si4Pic ⁺ Cl ⁻ (cm ⁻¹)	Xerogel (cm ⁻¹) ^[102,103]
v(OH)	-	3580-3410	3690-3547
v(C _{sp} ² -H)	3030	3047	-
v(C _{sp} ³ -H)	2931	2937	2978
v(CH ₂)	2841	2890	2893
v(C=N)	1612	1644	-
v(CC)	1556	1575	-
δ(CH ₂)	1504	1512	1507
ω(CH)	1417	1431	-
v(C-N)	1339 e 1310	1332 e 1290	-
v(esqueleto)	1220	1205	-
v(Si-O-Si)	-	1139-1071	1134-1068
r(CH ₂)	788	744	750
v(C-Cl)	-	-	696

v = estiramento; δ = deformação; ω = torção fora do plano “abano” r = torção no plano “balanço”

5.2 Síntese de nanopartículas de ouro utilizando o $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ como estabilizante

Já é conhecido que alguns silsesquioxanos iônicos podem estabilizar nanopartículas metálicas [28]. O $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, na forma insolúvel em meio aquoso, já foi aplicado na adsorção de complexos metálicos de zinco, cádmio e mercúrio [93, 104]. Devido à capacidade de troca iônica do material com complexos metálicos, presume-se que na adição do sal de ouro na solução de $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ haja a troca do contra-íon cloreto pelo ânion tetracloroaurato, como representado na Figura 20 abaixo.

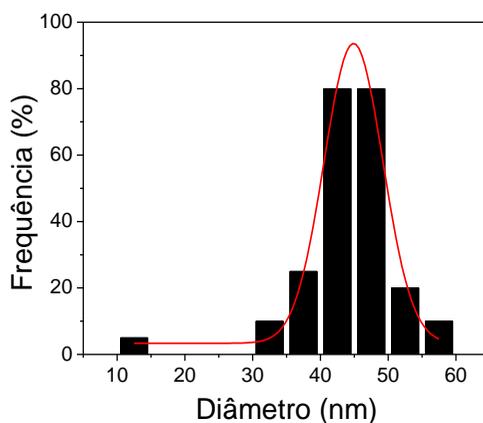
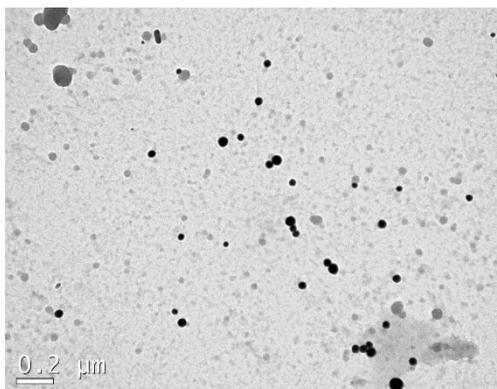
Figura 20: Troca dos contra-íons cloreto pelo tetracloroaurato (III) no $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$



Quando adiciona-se o agente redutor, o complexo de ouro é reduzido de Au(III) para Au(0) na forma nanoparticulada, sendo o silsesquioxano o agente estabilizante para evitar a aglomeração das nanopartículas. A Figura 21A mostra a imagem de TEM das nanopartículas sintetizadas. Verifica-se que as nanopartículas têm formato esférico e encontram-se dispersas no silsesquioxano com apenas alguns aglomerados. O tamanho médio das nanopartículas foi de 45 nm, de acordo com o histograma de distribuição das nanopartículas, mostrado na Figura 21B.

Figura 21: (A) Imagem de TEM das AuNPs estabilizadas no Si4Pic⁺Cl⁻ (B) histograma de distribuição do tamanho das nanopartículas de ouro estabilizadas no Si4Pic⁺Cl⁻

(A)

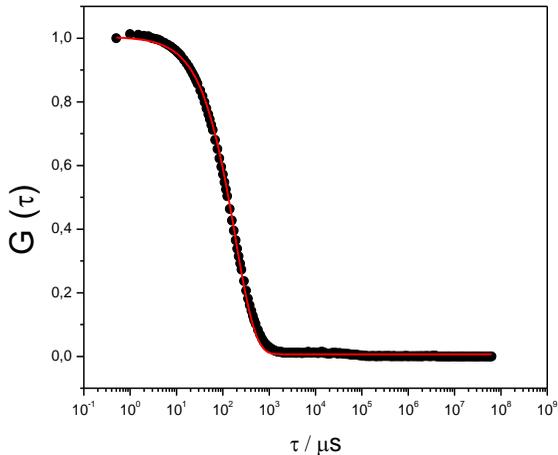


(B)

O valor de D_H , obtido por meio de ajuste exponencial de primeira ordem foi de aproximadamente 48 nm, resultado que está de acordo com o resultado obtido por TEM. Ainda foi verificado que o agente estabilizante não apresentou curva de correlação na mesma concentração, o que confirma que o espalhamento é unicamente

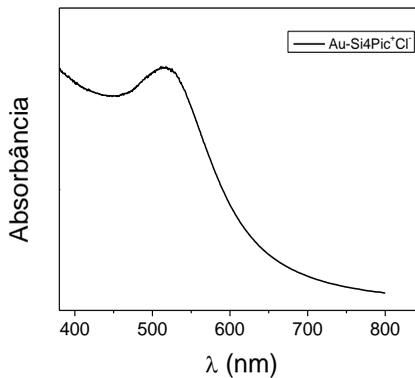
referente às nanopartículas metálicas. A Figura 22 mostra a curva de correlação com ajuste exponencial de primeira ordem obtido em DLS.

Figura 22: Curva de correlação para o espalhamento de luz dinâmico das AuNPs estabilizadas em Si4Pic⁺Cl⁻.



Pela espectroscopia UV-Vis mostrada na Figura 23, a banda plasmônica da suspensão das AuNPs em 517 nm é característica de NPs esféricas de tamanho em torno de 40 - 50 nm. [105].

Figura 23: Espectro UV-Vis da suspensão das AuNPs estabilizadas no Si4Pic⁺Cl⁻.



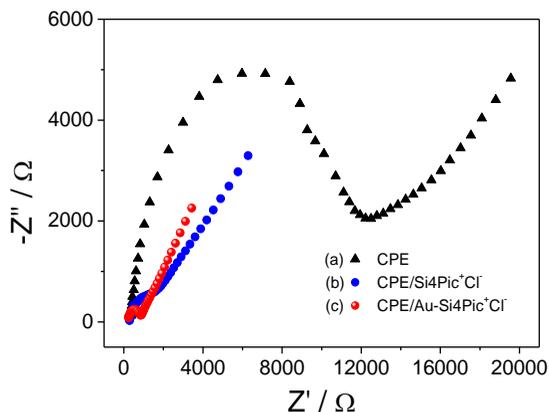
5.3 *Construção de eletrodos modificados com Si4Pic⁺Cl⁻ e Au-Si4Pic⁺Cl⁻*

5.3.1 *Caracterização eletroquímica dos eletrodos modificados*

Para investigar as propriedades elétricas da interface eletrodosolução dos diferentes eletrodos realizaram-se medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A Figura 25 mostra os diagramas de Nyquist ($-Z''$ vs. Z') para (a) CPE (b) CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ e (c) CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ utilizando K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ como sonda redox. Os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) obtidos para os três diferentes eletrodos foram: CPE (11000 Ω); CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ (1300 Ω) e CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ (890 Ω). Observa-se que após a incorporação do silsesquioxano, a resistência à transferência de carga diminui aproximadamente 8,5 vezes, o que pode estar associado às cargas positivas presentes no material, tornando o eletrodo mais condutor. Quando se tem o eletrodo com as AuNPs, a diminuição da R_{ct} é ainda maior, devido às propriedades condutoras das nanopartículas de ouro, que em conjunto com o polímero fazem que o eletrodo torne-se 2,5 vezes ainda menos resistivo.

Silva et al. observaram a mesma situação com os eletrodos de pasta de carbono modificados com PAH e AuNPs. O eletrodo contendo somente o polímero PAH apresentou-se menos resistivo comparado ao CPE sem modificação devido às cargas positivas presentes na estrutura do polímero, desta maneira, aumentando a condutividade. Quando se adiciona as AuNPs, tem-se um decréscimo ainda maior na R_{ct} devido à propriedade condutora das AuNPs, oferecendo maior condutividade ao eletrodo final [106].

Figura 25: Espectroscopia de impedância eletroquímica para (a) CPE; (b) CPE/Si4Pic⁺Cl⁻; (c) CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ utilizando a sonda K₃Fe(CN)₆/K₄Fe(CN)₆ 5,0 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹.

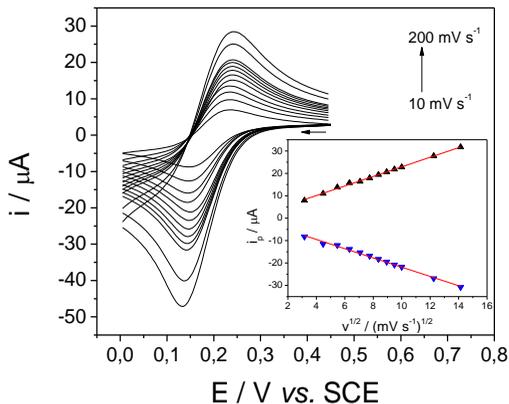


O estudo da área eletroativa dos três diferentes eletrodos foi determinado utilizando o par redox [Fe(CN)₆]^{3-/4-}. Segundo a equação de Randles-Sevcik [107],

$$i_p = 2,69 \times 10^5 A D^{1/2} n^{3/2} v^{1/2} C \quad \text{Equação 3}$$

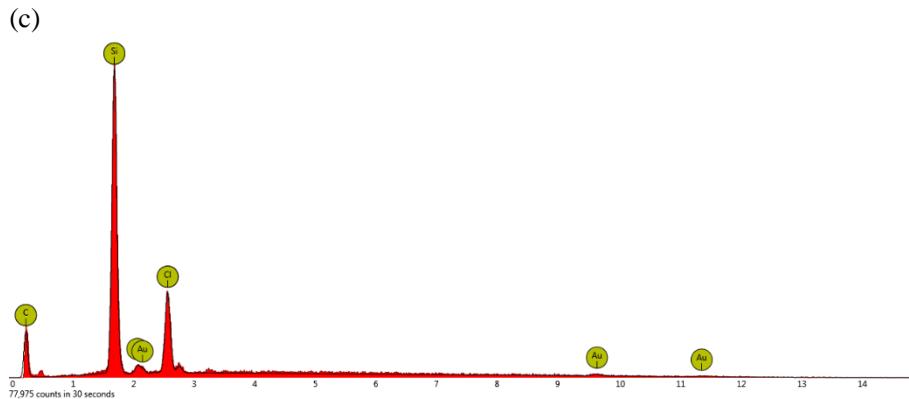
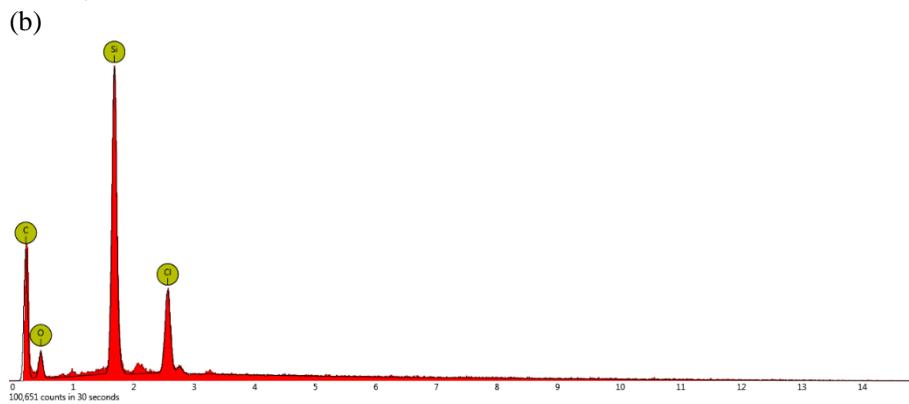
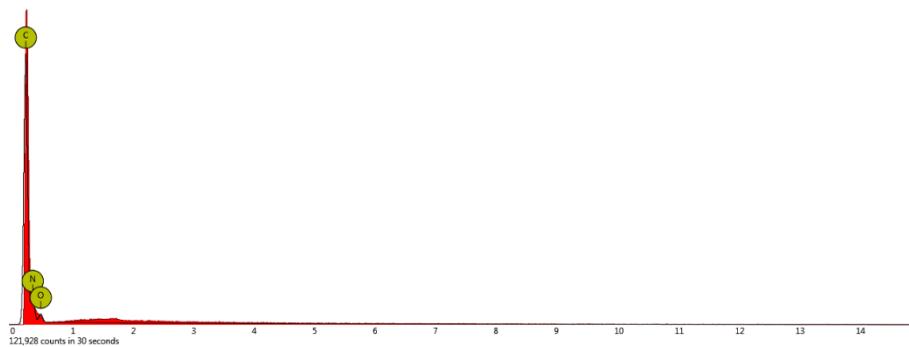
onde: i_p é a corrente de pico (A), A é a área eletroativa (cm²), D é o coeficiente de difusão do K₄Fe(CN)₆ em solução aquosa ($6,67 \times 10^{-6}$ cm² s⁻¹), n é o número de elétrons transferidos na reação redox ($n=1$), v é a velocidade de varredura de potencial (V s⁻¹) e C a concentração de K₄Fe(CN)₆ (mol cm⁻³); o eletrodo de pasta de carbono sem modificação apresentou uma área eletroativa de 0,0159 cm², enquanto o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ o valor foi de 0,022 cm². Quando ocorre a modificação com as AuNPs, o eletrodo CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ apresenta uma área eletroativa de 0,117 cm². Ou seja, a modificação do eletrodo com as nanopartículas de ouro faz com que se tenha um aumento de 7,3 vezes na área eletroativa, comparado com o eletrodo sem modificação. A Figura 26 mostra os voltamogramas cíclicos utilizando o CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻.

Figura 26: Voltamogramas cíclicos para $K_3Fe(CN)_6$ 5,0 mmol L^{-1} sobre CPE/Au-Si4Pic $^+Cl^-$ em KCl 0,1 mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura. Inset: gráfico de i_p vs. $v^{1/2}$



Para avaliar a composição elemental dos eletrodos realizou-se medidas de EDS, mostrados na Figura 27. Verifica-se que no CPE só há carbono e oxigênio presentes no grafite e nujol. Quando se modifica com o Si4Pic $^+Cl^-$, os picos do silício e do cloro aparecem devido à presença dos dois elementos na estrutura do material modificador. Com o CPE/Au-Si4Pic $^+Cl^-$, verifica-se-além do silício e do cloro, o ouro presente na superfície eletródica, confirmando a incorporação desse elemento na modificação do eletrodo e que não houve o lixiviamento das nanopartículas para o seio da solução.

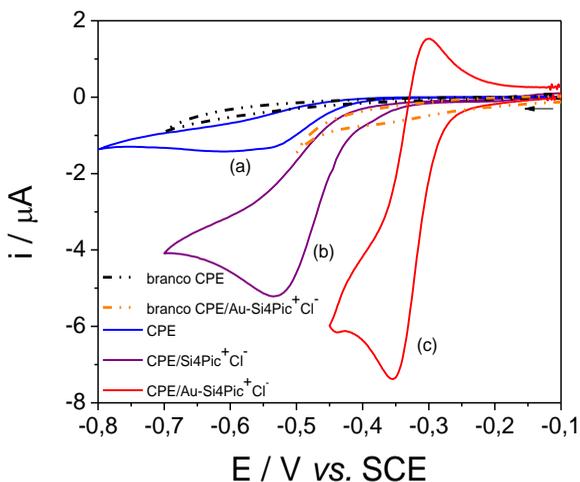
Figura 27: Espectros de EDS dos três diferentes eletrodos: (a) CPE; (b) CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ e (c) CPE/ Au-Si4Pic⁺Cl⁻ (a)



5.3.2 Comportamento eletroquímico do sulfito em meio ácido

Medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas para verificar o comportamento do sulfito em diferentes eletrodos. Utilizaram-se os eletrodos: CPE, CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ e CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻. A Figura 28 mostra os voltamogramas cíclicos dos três eletrodos em presença de 14,9 mg L⁻¹ de SO₃²⁻ em pH 0, além do branco. Na faixa de potencial entre 0,0 V e -0,8 V verifica-se um processo irreversível com um pequeno pico de redução em -0,55 V para o eletrodo de pasta de carbono não modificado. Quando se modifica a pasta com o polímero, verifica-se o mesmo pico de redução, porém mais definido e com um sinal de corrente mais pronunciado num potencial mais baixo (-0,53 V). A inserção das Au-Si4Pic⁺Cl⁻ faz com que ocorra um processo *quasi*-reversível, com pico de redução em -0,35 V e oxidação em -0,30 V mostrando que as nanopartículas de ouro são capazes de eletrocatalisar as reações de redução e oxidação do sulfito em meio ácido.

Figura 28: Voltamogramas cíclicos sobre o CPE (a); o CPE/Si4Pic⁺Cl⁻(b) e CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ (c) na presença de sulfito 14,9 mg L⁻¹ em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Pela análise da figura é possível observar diferentes comportamentos eletroquímicos quando se muda as arquiteturas eletródicas. Nas superfícies dos eletrodos CPE sem modificação e

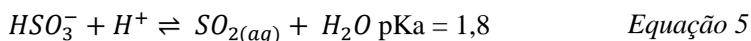
CPE/Si4Pic⁺Cl⁻ ocorre uma reação irreversível, visualizado pelo único sinal de redução e nenhum sinal de oxidação na faixa de potencial estudada. Por outro lado, o eletrodo modificado com as AuNPs eletrocatalisa a reação do sulfito apresentando um processo *quasi*-reversível ($\Delta E_p = 50$ mV) em um potencial mais positivo comparado com os outros dois eletrodos.

Na literatura já se foi observado estes dois tipos de processos com diferentes eletrodos. Montes et al. visualizaram um processo irreversível com o eletrodo de carbono vítreo em -0,50 V, atribuído à redução do SO₂ formando SO₂^{•-} radical [91]. Entretanto, Streeter et al. observaram um processo reversível em eletrodo de cobre para a redução do SO₂. O mecanismo proposto pelos pesquisadores foi de dois elétrons e dois prótons envolvidos na semi-reação de redução [74].

Como foram observados melhores sinais de corrente e potencial de redução mais positivo na detecção de sulfito, optou-se por trabalhar com o eletrodo modificado com as nanopartículas de ouro, CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻, nas próximas seções de estudo

5.3.3 Estudo de pH

Para avaliar o efeito de pH e propor um mecanismo de reação que ocorre na superfície do CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻, variou-se a concentração do eletrólito de pH 0 a 3. A Figura 29A mostra os voltamogramas obtidos quando se variou a concentração do eletrólito em velocidade de varredura $\nu = 50$ mV s⁻¹. Observou-se que houve deslocamento do pico de redução para regiões mais negativas de potencial à medida em que houve o aumento de pH. Esta observação está condizente com os valores de pK_a's das reações abaixo [74]:

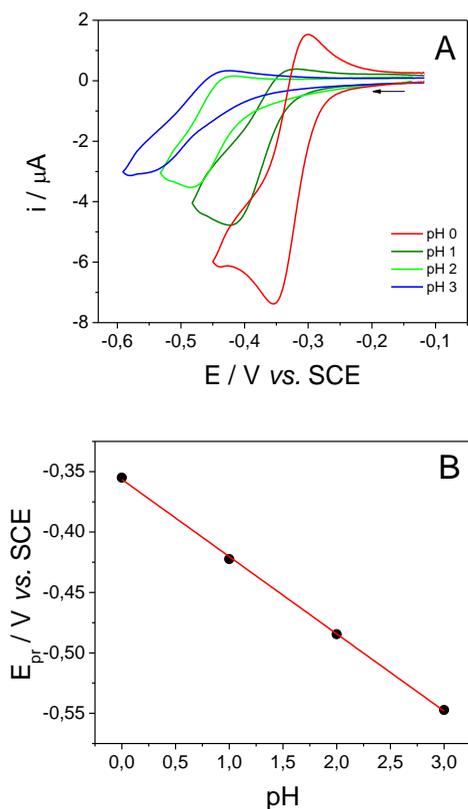


mostrando que a espécie eletroativa em meio fortemente ácido é o SO₂, responsável pelo sinal voltamétrico. À medida que se aumenta o pH, verifica-se o deslocamento e conseqüente desaparecimento dos sinais catódicos que é conseqüência do deslocamento de equilíbrio das espécies em solução. O bissulfito, apesar de ser eletroativo, pode estar mais disponível para sofrer reações de redução em potenciais mais

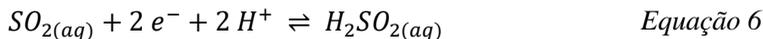
negativos, assim como Tolmachev et al. observaram no estudo de redução do bissulfito em um eletrodo de bismuto *vs.* Ag/AgCl [108]. Além disso, o eletrodo pode não ser seletivo ao HSO_3^- e não mostrar nenhum sinal na faixa de potencial estudada.

No gráfico de E_{pr} *vs.* pH, mostrado na Figura 29B, observa-se uma relação linear ($E_{\text{pr}} \text{ (V)} = -0,0639 \text{ pH} - 0,356$; $R^2 = 0,994$) com coeficiente angular de $63,9 \text{ mV pH}^{-1}$, valor próximo do característico de processos que envolvem o mesmo número de prótons e elétrons ($59,2 \text{ mV}$), sugerindo, desta maneira, um processo com n prótons e n elétrons [74, 109].

Figura 29: (A) Voltamogramas cíclicos para Na_2SO_3 $14,9 \text{ mg L}^{-1}$ sobre o CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ em H_2SO_4 com diferentes pHs (0-3) e (B) Variação dos potenciais de pico de redução em função do pH do eletrólito.



Tendo como base o diagrama de espécies da Figura 11, verifica-se que a espécie dominante em solução em pH 0 é o SO_2 , sugerindo um mecanismo de 2 prótons e 2 elétrons, segundo a reação abaixo:

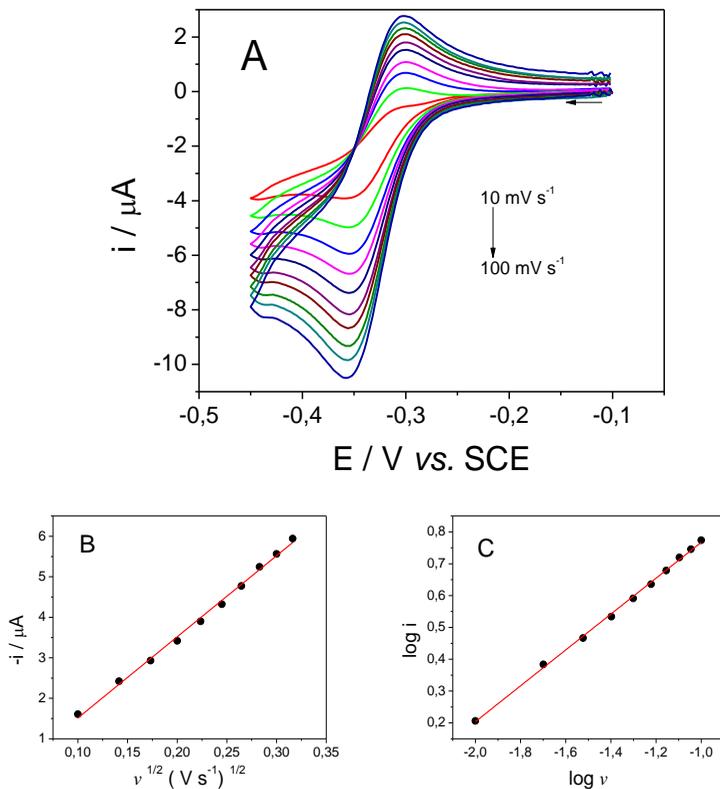


O mecanismo está de acordo com o observado por Streeter et al. que avaliaram a redução catódica do dióxido de enxofre em solução aquosa sobre eletrodos de cobre [74].

5.3.4 *Influência da velocidade de varredura*

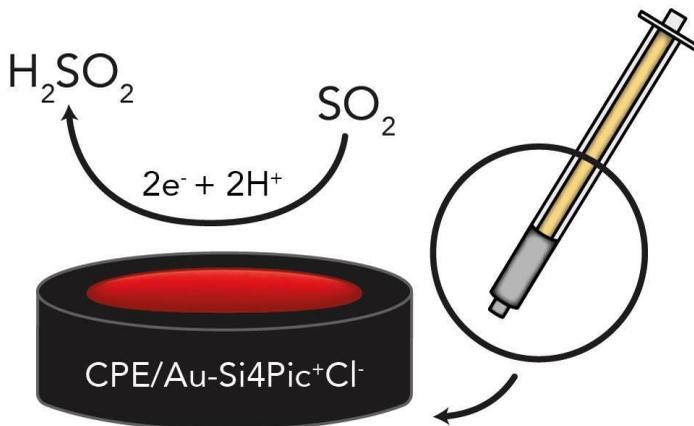
O efeito da velocidade de varredura no perfil voltamétrico do sulfito foi realizado por voltametria cíclica, como mostrado na Figura 30A. Observou-se o mesmo perfil redox do sulfito no intervalo de 10-100 mV s^{-1} , em eletrólito H_2SO_4 1 mol L^{-1} , com concentração fixa de 14,9 mg L^{-1} de SO_3^{2-} . À medida que se aumenta a velocidade de varredura, há um aumento na corrente no processo de redução e oxidação do sulfito sem deslocamentos de potencial de pico. Segundo a equação de Randles-Sevcik, 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 do gráfico de i_{pc} vs. $v^{1/2}$, mostrado na Figura 30B, obtém-se uma equação da reta $i_{pc} (\mu\text{A}) = 20,03 v^{1/2} - 0,489$ ($R^2 = 0,996$). Pode-se confirmar tal processo utilizando a relação do duplo logaritmo entre i_{pc} vs. v . Plotando o \log de i_p vs. $\log v$ (Figura 30C) verifica-se a equação da reta como $\log i_p = 0,563 \log v + 1,33$ ($R^2 = 0,998$). Desta maneira, pode-se dizer que com o coeficiente angular igual a 0,56, o processo é controlado por difusão [107].

Figura 30: (A) Voltamogramas cíclicos para o sulfito $14,9 \text{ mg L}^{-1}$ sobre o CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ em $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 1 mol L}^{-1}$ com a variação da velocidade de varredura de $10 - 100 \text{ mV s}^{-1}$. (B) gráfico da i_{pc} vs. $v^{1/2}$ e (C) gráfico de $\log i_{pc}$ vs. $\log v$.



Destá forma, com os dados obtidos nessas duas últimas seções, pode-se esquematizar como ocorre a reação de redução do sulfito na superfície do eletrodo, como mostrado na Figura 31.

Figura 31: Esquema da reação de redução do SO_2 na superfície do eletrodo CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻

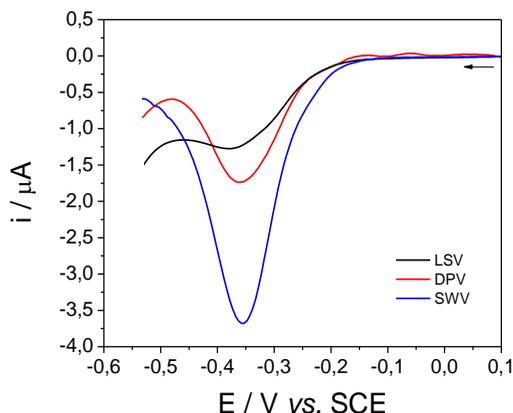


5.3.5 Seleção da técnica voltamétrica e otimização dos parâmetros experimentais

Três diferentes técnicas voltamétricas foram estudadas a fim de se obter o melhor sinal analítico para a redução do SO_2 . Foram avaliadas as respostas das técnicas de voltametria linear (LSV), de pulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV). A fim de comparação, os parâmetros de cada técnica foram ajustados de modo a se obter a mesma velocidade de varredura durante as medidas.

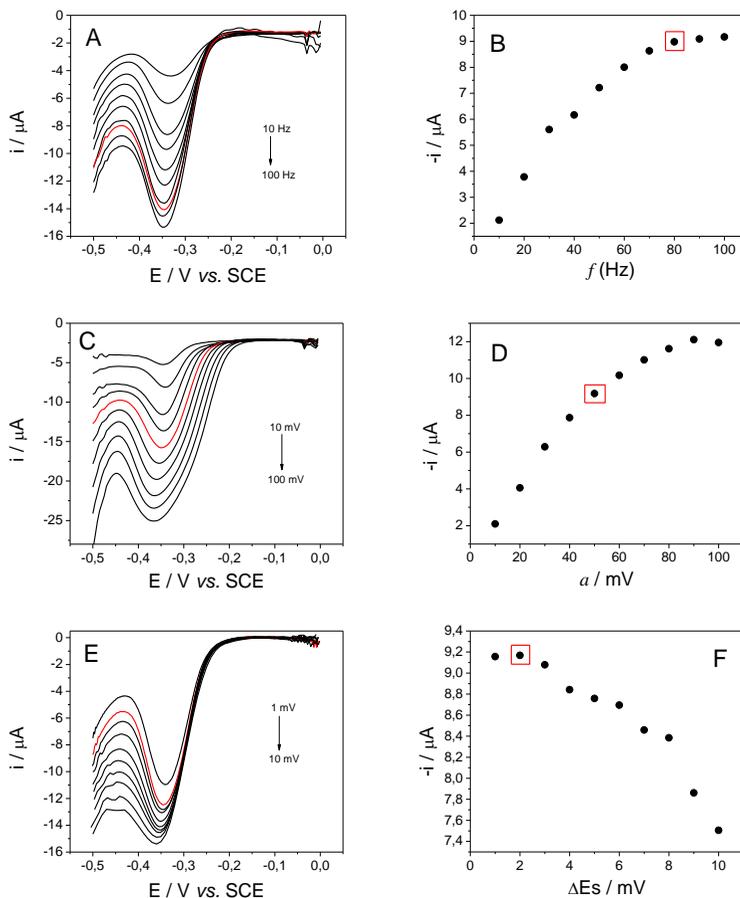
Na Figura 32 são apresentados os voltamogramas obtidos utilizando as três técnicas propostas. Verificou-se que a LSV é a técnica que apresenta menor sinal e seletividade frente ao analito. Quando se utiliza a DPV obtêm-se um sinal analítico de maior intensidade. Entretanto, a SWV apresenta o maior sinal de corrente, como esperado, pois, como já foi visto na secção 5.3.2, a reação é *quasi-reversível*, e a SWV é a técnica de pulso que fornece uma corrente resultante a partir da diferença das correntes de oxidação e redução, e estas, como possuem sinais opostos, geram a corrente resultante maior que os valores de i_{pa} e i_{pc} separados.

Figura 32: Voltamogramas para o sulfito $14,9 \text{ mg L}^{-1}$ em H_2SO_4 1 mol L^{-1} sobre CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻ utilizando LSV, DPV e SWV, $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$.



Desta forma, escolheu-se a SWV como técnica voltamétrica para os estudos de aplicação e determinação. Os parâmetros foram otimizados com o objetivo de se obter o melhor compromisso entre a intensidade de corrente resultante e a resolução dos picos. Os parâmetros experimentais da SWV foram variados nos seguintes intervalos: 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). Na Figura 33, são apresentados os voltamogramas e as dependências de corrente de pico resultante de acordo com as variações dos parâmetros experimentais da técnica.

Figura 33: à esquerda: Voltamogramas de onda quadrada com a variação dos parâmetros experimentais e; à direita: dependência da corrente resultante com (A e B) a variação da frequência (C e D) variação da amplitude e (E e F) variação do incremento de potencial.



Os valores destacados nos gráficos de correlação de corrente e parâmetros da técnica foram os utilizados para os estudos posteriores e estão mostrados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros experimentais otimizados da técnica voltamétrica de onda quadrada utilizados para a determinação de SO₂.

<i>Parâmetro da técnica</i>	<i>Valor experimental otimizado</i>
Frequência	80 Hz
Amplitude	50 mV
Incremento de potencial	2 mV

5.3.6 Curva de Calibração

Empregando as condições experimentais da SWV descritas na Tabela 4, obteve-se a curva de calibração mediante a adição de alíquotas de solução padrão de Na₂SO₃. A Figura 34 mostra os voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de sulfito e a curva de calibração (*inset*). Observam-se picos bem definidos em potencial -0,35 V, cuja intensidade de corrente aumenta proporcionalmente com a concentração de sulfito no intervalo de 2,54 a 48,65 mg L⁻¹.

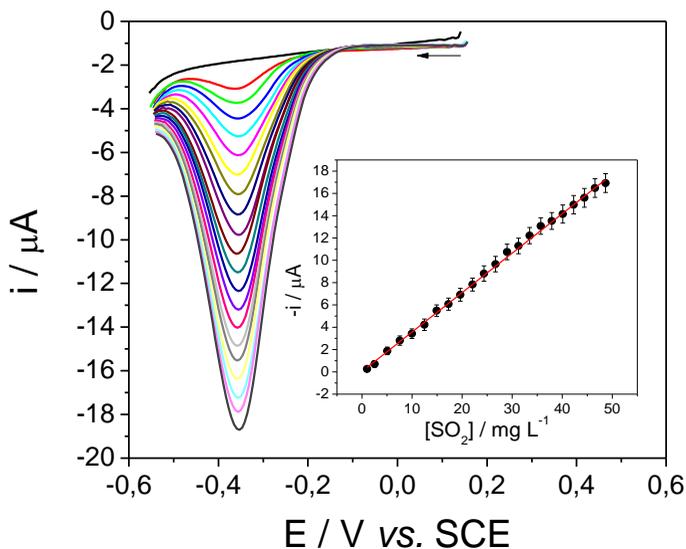
A curva de calibração obtida pode ser expressa como $i / \mu\text{A} = 0,353 [\text{sulfito}] + 0,0348$, com R² de 0,998 (n=3). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados utilizando as seguintes expressões, de acordo com a ANVISA [110]:

$$LD = \frac{3,3 DP}{a} \quad \text{Equação 7}$$

$$LQ = \frac{10 DP}{a} \quad \text{Equação 8}$$

onde DP é o desvio padrão do coeficiente linear da equação da reta obtida e a é o coeficiente angular da reta. Os valores obtidos foram de LD = 0,9 mg L⁻¹ e LQ = 2,7 mg L⁻¹.

Figura 34: Voltamogramas de onda quadrada para diferentes concentrações de sulfito e a curva de calibração obtida (inset).



A Tabela 5 resume todos os parâmetros analíticos utilizados na construção da curva de calibração para a detecção de sulfito.

Tabela 5: Parâmetros analíticos da curva de calibração para sulfito utilizando CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻.

<i>Parâmetro analítico</i>	<i>Valor</i>
Potencial de pico (V)	-0,35
Faixa de trabalho (mg L ⁻¹)	2,54 a 48,65
Coefficiente de correlação (R ²)	0,998
Coefficiente angular (μA L mg ⁻¹)	0,353
DP do coeficiente angular (μA)	0,0950
Coefficiente linear (μA)	0,0348
DP do coeficiente linear (μA)	0,00285
Limite de detecção (mg L ⁻¹)	0,9
Limite de quantificação (mg L ⁻¹)	2,7

O valor de LD encontrado é bastante promissor para aplicações em amostras reais. Este valor pode ser comparado com outros eletrodos

modificados, que utilizam a redução do SO_2 ou a oxidação do SO_3^{2-} , como mostrado na Tabela 6.

Tabela 6: Valores de LD para diferentes eletrodos reportados na literatura.

<i>Método</i>	<i>Eletrodo</i>	<i>LD (mg L⁻¹)</i>	<i>Referência</i>
CV	GCE/CB/AFc/PVB.	0,93	111
SWV	CPE/MWCNT	1,0	112
LSV	GCE/PrHCF	0,134	113
AMP	CPE/CoHCF	0,179	114
CV	CPE/CoNP	0,25	115
DPV	GCE/K-grafeno	0,0625	116
AMP	Al/PANI/SOx	0,125	117
SWV	CPE/Au-Si4Pic ⁺ Cl ⁻	0,9	Este trabalho

GCE/CB/AFc/PVB – Eletrodo de carbono vítreo modificado com *carbon black*, acetilferroceno e polivinilbutiral;

CPE/MWCNT – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono;

GCE/PrHCF – Eletrodo de carbono vítreo modificado com hexacianoferrato de praseodímio;

CPE/CoHCF – Eletrodo de pasta de carbono modificado com hexacianoferrato de cobalto;

CPE/CoNP – Eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de nitroprússia de cobalto;

GCE/K-grafeno – Eletrodo de carbono vítreo modificado com grafeno dopado com potássio

Al/PANI/SOx – Eletrodo de filme fino de polianilina e alumínio modificado com a enzima sulfito oxidase.

Quando se compara o eletrodo CPE/MWCNT com o deste trabalho, CPE/Au-Si4Pic⁺Cl⁻, (os quais apresentam a mesma metodologia de análise, ou seja, a partir da redução do SO_2), verifica-se que o LD encontrado pelo último é menor, além do potencial de redução do SO_2 no eletrodo modificado com as nanopartículas de ouro ocorrer em 100 mV mais positivo daquele eletrodo modificado com nanotubos de carbono.

Verifica-se que os LD dos outros eletrodos apresentados na Tabela 6 são menores que o apresentado neste trabalho. Entretanto, a metodologia de análise utilizada, em todos os casos, é seguida pela oxidação do sulfito, o que pode gerar interferências de outros

componentes eletroativos quando aplicados em amostras reais, inviabilizando o método.

5.3.7 Repetibilidade e estabilidade do CPE/Au-Si₄Pic⁺Cl⁻

A repetibilidade *intradia* do CPE/Au-Si₄Pic⁺Cl⁻ foi avaliada medindo as correntes de pico nos voltamogramas de onda quadrada cinco vezes contendo concentração fixa de sulfito 19,64 mg L⁻¹ em eletrólito H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. O desvio padrão relativo (DPR) dos valores de corrente obtidos foi de 3,56 %, o que significa uma boa precisão do eletrodo frente ao analito. A repetibilidade *interdia* foi avaliada com medidas de corrente de pico em cinco dias consecutivos, obtendo-se desvio padrão relativo de 4,23 %.

Avaliou-se também a repetibilidade de três eletrodos fabricados na mesma proporção do agente modificador. Verificou-se resposta catódica, frente ao SO₂, desses três diferentes eletrodos e obteve-se um DPR de 3,98 %, mostrando que a construção dos eletrodos é confiável e mantém a resposta analítica.

5.3.8 Determinação voltamétrica de sulfito em vinhos e água de coco

A determinação voltamétrica de SO₂ foi realizada com adição de padrão e testes de recuperação por adição de alíquotas de solução padrão de Na₂SO₃ na célula eletroquímica contendo 9,00 mL do eletrólito e 1,00 mL da amostra (vinho branco e água de coco). Os voltamogramas obtidos, mostrados na Figura 35, mostraram picos bem definidos em -0,35 V, cujas correntes de pico aumentam linearmente com o aumento da concentração de sulfito. Ao lado dos voltamogramas, verificam-se as curvas de: calibração (verde) e a de adição de padrão para cada amostra estudada (vermelha).

Verifica-se que o coeficiente angular da curva de adição de padrão é muito semelhante nas três amostras; água de coco (0,366), vinho branco seco (0,350), vinho branco suave (0,391) indicando que não houve efeito de matriz pronunciado na análise dessas amostras.

A determinação foi feita em triplicata, e verificou-se que na amostra de água de coco, obteve-se 34,8 mg L⁻¹ do conservante, enquanto que para os vinhos branco seco e suave, os valores médios encontrados foram de 37,7 e 29,8 mg L⁻¹, respectivamente.

Para fins comparativos, realizou-se as determinações destas três amostras utilizando o método de Ripper, como forma de verificar a exatidão do método. A Tabela 7 mostra os valores obtidos com a titulação iodimétrica comparada à determinação com a técnica voltamétrica, juntamente com o erro relativo.

Tabela 7: Determinação de sulfito em três diferentes bebidas utilizando o método voltamétrico e o método de Ripper.

<i>Amostra</i>	<i>SO₂ (mg L⁻¹)</i>		<i>ER (%)[#]</i>
	<i>Método voltamétrico*</i>	<i>Método comparativo*</i>	
Água de coco	34,8 ±0,14	33,2 ±0,97	4,81
Vinho branco seco	37,7 ±0,22	35,9 ±1,12	5,01
Vinho branco suave	29,8 ±0,11	28,7 ±0,75	3,83

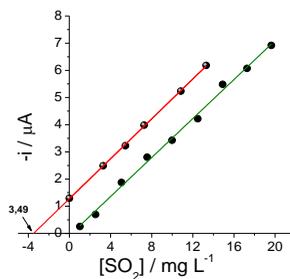
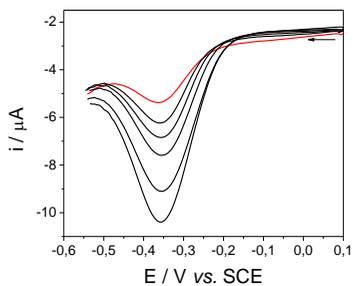
*n = 3

[#]ER% = [(método voltamétrico – método comparativo) / método comparativo] x 100 [77]

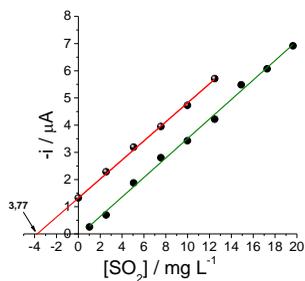
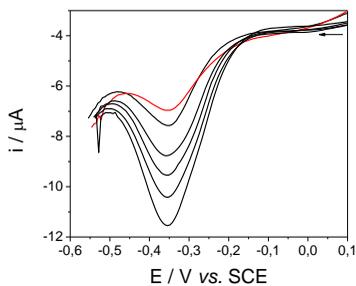
Verifica-se que o erro relativo foi baixo, mostrando que o método proposto é válido em análises de amostras reais. Um ponto importante a se destacar é que se obtiveram resultados semelhantes utilizando métodos físicos diferentes, o que ressalta a exatidão do método na análise de sulfito em amostras reais.

Figura 35: Voltamogramas de onda quadrada e curvas de calibração e de adição de padrão para as amostras de água de coco, vinho branco seco e vinho branco suave.

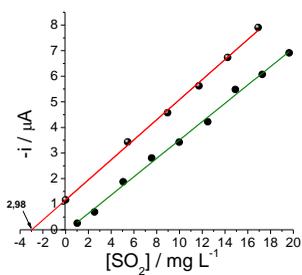
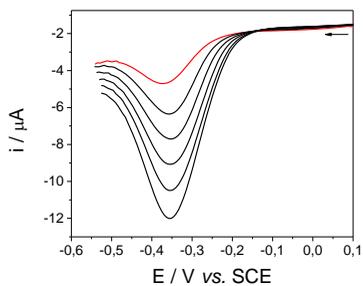
ÁGUA DE COCO



VINHO BRANCO SECO



VINHO BRANCO SUAVE



Foram feitos testes de recuperação de sulfito presentes nas três amostras de bebidas. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Recuperação de sulfito nas três diferentes amostras de bebidas.

<i>Amostra</i>	<i>SO₂(mg L⁻¹)</i>		<i>Recuperação (%)</i>
	<i>Adicionada</i>	<i>Recuperada</i>	
Água de coco	5,06	4,98	98
	7,56	7,48	98
	9,98	9,92	99
Vinho branco seco	5,06	5,00	98
	7,56	7,52	99
	9,98	9,93	99
Vinho branco suave	5,06	5,12	101
	7,56	7,69	101
	9,98	10,13	103

Comparando os resultados de determinação de sulfito obtidos pelo método comparativo com aqueles obtidos pelo método proposto neste trabalho, para as três bebidas analisadas, é possível verificar que a metodologia proposta apresenta boa exatidão alcançando recuperação entre 98 e 104 %.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A síntese e caracterização do silsesquioxano iônico solúvel em solventes de alta constante dielétrica foi realizada, confirmada por titulações potenciométrica e condutométrica e pelas técnicas espectroscópicas de NMR de ^{13}C , ^{29}Si , FTIR e UV-Vis.

O material foi aplicado na síntese de nanopartículas de ouro que obtiveram diâmetro médio de 45 nm, de formato esférico e bem dispersas. O tipo de estabilização que o silsesquioxano ofereceu às nanopartículas de ouro pode ser considerada eletroestérica, visto que as cargas positivas do polímero e a matriz silsesquioxano podem ajudar nesse tipo de estabilização.

Foram construídos eletrodos modificados com o silsesquioxano e as nanopartículas de ouro. Verificou-se que o eletrodo modificado com as AuNPs, estabilizadas no silsesquioxano, apresentou a menor resistência à transferência de carga tornando-o mais condutor e mais susceptível à aplicação.

O eletrodo CPE/Au-Si₄Pic⁺Cl⁻ foi utilizado na detecção de sulfito através do sinal de redução em meio ácido. Verificou-se que este eletrodo apresentou atividade eletrocatalítica frente ao SO₂ com um sobrepotencial de - 200 mV quando comparado CPE sem modificação. O mecanismo proposto para a redução do SO₂ na superfície eletródica do CPE/Au-Si₄Pic⁺Cl⁻ foi de uma reação quase-reversível, difusional e com a transferência de dois elétrons e dois prótons.

A aplicação eletroanalítica foi feita através de voltametria de onda quadrada e com os parâmetros otimizados construiu-se curva de calibração que apresentou resposta de corrente linear na faixa de trabalho de 2,54 a 48,65 mg L⁻¹ de SO₂. Os limites de detecção e quantificação calculados foram promissores em comparação a outros eletrodos modificados.

O eletrodo apresentou características tais como sensibilidade, simplicidade e estabilidade de modificação, faixa linear de trabalho e baixos valores de limite de detecção, por isso foi utilizado como sensor na determinação de conservantes contendo sulfito em amostras de vinho brancos e água de coco. Comparado ao método iodimétrico de Ripper e com o método de adição e recuperação, o sensor demonstrou desempenho analítico promissor para a detecção de conservantes sulfitados.

Desta maneira, o sensor proposto utilizando o nanomaterial AuNPs-Si₄Pic⁺Cl⁻ juntamente com a metodologia voltamétrica catódica proposta apresentou bons resultados para a determinação de sulfito em amostras reais.

REFERÊNCIAS

- 1 KICKELBICK, G. Introduction of Hybrid Materials. In: _____. **Hybrid Materials: Synthesis, Characterization, and Applications**. New York: John Wiley & Sons, 2007, p. 1–47.
- 2 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.
- 3 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.
- 4 SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic–inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3559–3592, 2005.
- 5 TKACHENKO, O.; PANTELEIMONOV, A.; PADALKO, I.; KOROBV, A.; GUSHIKEM, Y.; KHOLIN, Y. Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of Eosin Yellow and Reactive Blue 4. **Chemical Engineering Journal**, v. 254, p. 324–332, 2014.
- 6 SANCHEZ, C.; SOLLER-ILLIA, G.J.de A.A.; RIBOT, F.; LALOT, T.; MAYER, C. R.; CABUIL, V. Designed hybrid organic-inorganic nanocomposites from functional nanobuilding blocks. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3061–3083, 2001.
- 7 ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004
- 8 SOARES, I. V.; VIEIRA, E. G.; FILHO, N. L. D.; BASTOS, A. C.; SILVA, N. C.; GARCIA, E. F.; LIMA, L. G. A. Adsorption of heavy metal ions and epoxidation catalysis using

- a new polyhedral oligomeric silsesquioxane. **Chemical Engineering Journal**, v. 218, p. 405–414, 2013.
- 9 VIEIRA, E. G.; SOARES, I. V.; FILHO, N. L. D.; SILVA, N. C.; PERUJO, S. D.; BASTOS, A. C.; GARCIA, E. F.; FERREIRA, T. T.; FRACETO, L. F.; ROSA, A. H. Study on soluble heavy metals with preconcentration by using a new modified oligosilsesquioxane sorbent. **Journal of Hazardous Materials**, v. 237–238, p. 215–222, 2012.
 - 10 VIEIRA, E. G.; SORES, I. V.; PIRES, G. P.; RAMOS, R. A. V.; CARMO, D. R.; FILHO, N. L. D. Study on determination and removal of metallic ions from aqueous and alcoholic solutions using a new POSS adsorbent. **Chemical Engineering Journal**, v. 264, p. 77–88, 2015.
 - 11 SARMENTO, V. H. V.; SCHIAVETTO, M. G.; HAMMER, P.; BENEDETTI, A. V.; FUGIVARA, C. S.; SUEGAMA, P. H.; PULCINELLI, S. H.; SANTILLI, C. V. Corrosion protection of stainless steel by polysiloxane hybrid coatings prepared using the sol–gel process. **Surface & Coatings Technology**, v. 204 p. 2689–2701, 2010.
 - 12 AHMAD, S.; ZAFAR, F.; SHARMIN, E.; GARG, N.; KASHIF, M. Synthesis and characterization of corrosion protective polyurethanefattyamide/silica hybrid coating material. **Progress in Organic Coatings**, v. 73, p. 112–117, 2012.
 - 13 CONTESSOTTO, L.; GHEDINI, E.; PINNA, F.; SIGNORETTO, M.; CERRATO, G.; CROCELL, V. Hybrid organic–inorganic silica gel carriers with controlled drug-delivery properties. **Chemistry – A European Journal**, v. 15, p. 12043–12049, 2009.
 - 14 HAN, N.; ZHAO, Q.; WAN, L.; WANG, Y.; GAO, Y.; WANG, P.; WANG, Z.; ZHANG, J.; JIANG, T.; WANG, S. Hybrid lipid-capped mesoporous silica for stimuli-responsive drug release and overcoming multidrug resistance. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 3342–3351, 2015.

- 15 HAO, X.; HU, X.; ZHANG, C.; CHEN, S.; LI, Z.; YANG, X.; LIU, H.; JIA, G.; LIU, D.; GE, K.; LIANG, X. J.; ZHANG, J. Hybrid mesoporous silica-based drug carrier nanostructures with improved degradability by hydroxyapatite. **ACS Nano**, v. 9, n. 10, p. 9614–9625, 2015.
- 16 CANEVARI, T. C.; VINHAS, R. C. G.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. SiO₂/SnO₂/Sb₂O₅ microporous ceramic material for immobilization of Meldola's blue: Application as an electrochemical sensor for NADH. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 26, p. 2402–2406, 2011.
- 17 RAHIM, A.; SANTOS, L. S. S.; BARROS, S. B. A.; KUBOTA, L. T.; GUSHIKEM, Y. Dissolved O₂ sensor based on cobalt(II) phthalocyanine immobilized in situ on electrically conducting carbon ceramic mesoporous SiO₂/C material. **Sensors and Actuators B**, v. 177, p. 231–238, 2013.
- 18 JESUS, C. G.; SANTOS, V.; CANESTRARO, C. D.; ZUCOLOTTI, V.; FUJIWARA, S. T.; GUSHIKEM, Y.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A. Silsesquioxane as a new building block material for modified electrodes fabrication and application as neurotransmitters sensors. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 11, p. 3499–3508, 2011.
- 19 SANTOS, C. S.; FERREIRA, R. T.; CALIXTO, C. M. F.; RUFINO, J. L.; GARCIA, J. R.; FUJIWARA, S. T.; WOHNATH, K.; PESSOA, C. A. The influence of organization of LbL films containing a silsesquioxane polymer on the electrochemical response of dopamine. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 44, p. 1047–1058, 2014.
- 20 ARENAS, L. T.; PINHEIRO, A. C.; FERREIRA, J. D.; LIVOTTO, P. R.; PEREIRA, V. P.; GALLAS, M. R.; GUSHIKEM, Y.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V. Anisotropic self-organization of hybrid silica based xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride group. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, p. 96–102, 2008.

- 21 KIASAT, A. R.; MIRZAJANI, R.; ATAEIAN, F.; FALLAH-MEHRJARDI, M. Immobilized silver nanoparticles on silica gel as an efficient catalyst in nitroarene reduction. **Chinese Chemical Letters**, v. 21, p. 1015–1019, 2010.
- 22 JAROENTOMEECHAI, T.; YINGSUKKAMOL, P.; PHURAT, C.; SOMSOOK, E.; OSOTCHAN, T.; ERVITHAYASUPORN, V. Synthesis and reactivity of nitrogen nucleophiles-induced cage- rearrangement silsesquioxanes. **Inorganic Chemistry**, v. 51, p. 12266–12272, 2012.
- 23 SHEA, K. J.; LOY, D. A. Bridged polysilsesquioxanes. Molecular-engineered hybrid organic-inorganic materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3306–3319, 2001.
- 24 HARTMANN, S.; BRANDHUBER, D.; HÜSING, N. Glycol-modified silanes: novel possibilities for the synthesis of hierarchically organized (hybrid) porous materials. **Accounts of Chemical Research**, v. 40, n. 9, p. 885–894, 2007.
- 25 BANEY, R. H.; ITOH, M.; SAKAKIBARA, A.; SUZUKI, T.; Silsesquioxanes, **Chemical Reviews**, v. 95, p. 1409–1430, 1995.
- 26 UNNO, M.; SUTO, A.; MATSUMOTO, T. Ladder siloxanes – silsesquioxanes with defined ladder structure. **Russian Chemical Reviews**, v. 82, n. 4, p. 289–302, 2013.
- 27 GE, Z.; WANG, D.; ZHOU, Y.; LIU, H.; LIU, S. Synthesis of organic/inorganic hybrid quatrefoil-shaped star-cyclic polymer containing a polyhedral oligomeric silsesquioxane core. **Macromolecules**, v. 42, p. 2903–2910, 2009.
- 28 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 Materials Chemistry B**, v. 2, p. 1079–1086, 2014.

- 29 AKBARIA, A.; ARSALANIA, N.; AMINIB, M.; JABBARIC, E. Cube-octameric silsesquioxane-mediated cargo copper Schiff base for efficient click reaction in aqueous media. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 414 p. 47–54, 2016.
- 30 JESUS, C. G.; LIMA, D.; SANTOS, V.; WOHNATH, K.; PESSOA, C.A. Glucose biosensor based on the highly efficient immobilization of glucose oxidase on layer-by-layer films of silsesquioxane polyelectrolyte. **Sensors and Actuators B**, v. 186, p. 44–51, 2013.
- 31 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.
- 32 HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 171–180, 1995.
- 33 NEDELEC, J. M. Sol-gel processing of nanostructure inorganic scintillating materials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2007, p. 1–8, 2007.
- 34 BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol Gel Science – The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. San Diego: Academic Press, 1990.
- 35 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.
- 36 ASSA, F.; MALMIRIL, H. F.; AJAMEIN, H.; ANARJAN, N.; VAGHARI, H.; SAYYAR, Z.; BERENJIAN, A. A biotechnological perspective on the application of iron oxide nanoparticles. **Nano Research**, v. 9, n. 8, p. 2203–2225, 2016.
- 37 SCHAUERMANN, S.; NILIUS, N.; SHAIKHUTDINOV, S.; FREUND, H-J. Nanoparticles for heterogeneous catalysis: new

- mechanistic insights. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1673–1681, 2013.
- 38 STRATAKIS, M.; GARCIA, H. Catalysis by supported gold nanoparticles: Beyond aerobic oxidative processes. **Chemical Reviews**, v. 112, p. 4469–4506, 2012.
- 39 JIANG, H-L.; AKITA, T.; ISHIDA, T.; HARUTA, M.; XU, Q. Synergistic catalysis of Au@Ag core-shell nanoparticles stabilized on metal-organic framework. **Journal of American Chemical Society**, v. 133, p. 1304–1306, 2011.
- 40 KOBAYASHI, H.; MITSUKA, Y.; KITAGAWA, H. Metal nanoparticles covered with a Metal–Organic Framework: From one-pot synthetic methods to synergistic energy storage and conversion functions. **Inorganic Chemistry**, v. 55, p. 7301–7310, 2016.
- 41 DU, X.; LI, X.; XIONG, L.; ZHANG, X.; KLEITZ, F.; QIAO, S. Z. Mesoporous silica nanoparticles with organo-bridged silsesquioxane framework as innovative platforms for bioimaging and therapeutic agent delivery. **Biomaterials**, v. 91, p. 90–127, 2016.
- 42 KONDRATIEV, V. V.; BABKOVA, T. A.; TOLSTOPJATOVA, E. G. PEDOT-supported Pd nanoparticles as a catalyst for hydrazine oxidation. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 17, p. 1621–1630, 2013.
- 43 ARVAND, M.; DEHSARAEI, M. A simple and efficient electrochemical sensor for folic acid determination in human blood plasma based on gold nanoparticles–modified carbon paste electrode. **Materials Science and Engineering C**, v. 33 p. 3474–3480, 2013.
- 44 CARLO, G. D.; CURULLI, A.; TORO, R. G.; BIANCHINI, C.; CARO, T. D.; PADELETTI, G.; ZANE, D.; INGO, G. M. Green synthesis of gold–chitosan nanocomposites for caffeic acid sensing. **Langmuir**, v. 28, p. 5471–5479, 2012.

- 45 LEE, J. A.; LEE, W.; YOON, S. S.; KIM, J.; BYUN, J. H. Site-selective immobilization of gold nanoparticles on graphene sheets and its electrochemical properties. **Applied Surface Science**, v. 315, p. 73–80, 2014.
- 46 LIU, W.-J.; LI, L.; YANG, Y.; MAO, L.-G.; PENG, Z. A label-free electrochemical immunosensor based on gold nanoparticles for direct detection of atrazine. **Sensors and Actuators B**, v. 191, p. 408–414, 2014.
- 47 PHILIP, R.; CHANTHARASUPAWONG, P.; QIAN, H.; JIN, R.; THOMAS, J. Evolution of nonlinear optical properties: From gold atomic clusters to plasmonic nanocrystals. **Nano Letters**, v. 12, p. 4661–4667, 2012.
- 48 BÖNNEMANN, H.; NAGABHUSHANA, K. S. Metal nanocluster: Synthesis and strategies for their size control. In: Toshima, N., Schmid, G. e Corain, B. (Ed.). **Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size control** Netherlands: Elsevier, 2008, p.21–48.
- 49 HANG, J.; SHI, L.; FENG, X.; XIAO, L. Electrostatic and electrosteric stabilization of aqueous suspensions of barite nanoparticles. **Powder Technology**, v. 192, n. 2, p. 166–170, 2009.
- 50 NEOUZE, M-A. Nanoparticle assemblies: main synthesis pathways and brief overview on some important applications. **Journal of Materials Science**, v. 48, p. 7321–7349, 2013.
- 51 GACEM, N.; DIAO, P. Effect of solvent polarity on the assembly behavior of PVP coated rhodium nanoparticles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 417, p. 32–38, 2013.
- 52 ALBUQUERQUE, B. L.; NOWICKI, A. D.; MEÉRIADEC, C.; DOMINGOS, J. B.; ROUCOUX, A. Water soluble polymer–surfactant complexes-stabilized Pd(0) nanocatalysts: Characterization and structure–activity relationships in biphasic hydrogenation of alkenes and α,β -unsaturated ketones. **Journal of Catalysis**, v. 340, p. 144–153, 2016.

- 53 MOCZKO, E.; GUERREIRO, A.; PILETSKA, E.; PILETSKY, S. PEG-stabilized core-shell surface-imprinted nanoparticles. **Langmuir**, v. 29, p. 9891–9896, 2013.
- 54 STRATTON, S. A.; LUSKA, K. L.; MOORES, A. Rhodium nanoparticles stabilized with phosphine functionalized imidazolium ionic liquids as recyclable arene hydrogenation catalysts. **Catalysis Today**, v. 183, p. 96-100, 2012.
- 55 ZHANG, H.; CUI, H. Synthesis and characterization of functionalized ionic liquid-stabilized metal (gold and platinum) nanoparticles and metal nanoparticle/carbon nanotube hybrids. **Langmuir**, v. 25, p. 2604-2612, 2009.
- 56 SOUZA, F. D.; SOUZA, B. S.; TONDO, D. W.; LEOPOLDINO, E. C.; FIEDLER, H. D.; NOME, F. Imidazolium-based zwitterionic surfactants: Characterization of normal and reverse micelles and stabilization of nanoparticles. **Langmuir**, v. 31, p. 3587–3595, 2015.
- 57 NING, Y.; ZHANG, H.; DONG, F.; LIU, X.; WU, J.; YANG, B. Direct synthesis of polymerizable surfactant-stabilized nanoparticles: the macromolecular monomers for fabricating nanoparticle-polymer composites. **Nanotechnology**, v. 21, p. 285604–285614, 2010.
- 58 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.
- 59 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. 1081–1091, 2012.

- 60 HALAS, N. J.; LAL, S.; CHANG, W-S.; LINK, S.; NORDLANDER, P. Plasmons in strongly coupled metallic nanostructures. **Chemical Reviews**, v. 111, p. 3913–3961, 2011.
- 61 OLSON, J.; MEDINA, S-D.; HOGGARD, A.; WANG, L-Y.; CHANG, W-S.; LINK, S. Optical characterization of single plasmonic nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 44, p. 40–57, 2015.
- 62 SATO, S.; MORI, K.; ARIYADA, O.; ATSUSHI, H.; YONEZAWA, T. Synthesis of nanoparticles of silver and platinum by microwave-induced plasma in liquid. **Surface & Coatings Technology**, v. 206, p. 955–958, 2011.
- 63 PILLAI, Z. S.; KAMAT, P. V. What factors control the size and shape of silver nanoparticles in the citrate ion reduction method? **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 945–951, 2004.
- 64 DURST, R. A.; BAUMNER, A. J.; MURRAY, R. W.; BUCK, R. P. ANDRIEUX, C. P. Chemically modified electrodes: Recommended terminology and definitions. **Pure & Applied Chemistry**, v. 69, n. 6, p. 1317–1323, 1997.
- 65 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.
- 66 AFKHAMI, A.; MADRAKIANA, T.; GHAEDI, H.; KHANMOHAMMADI, H. Construction of a chemically modified electrode for the selective determination of nitrite and nitrate ions based on a new nanocomposite. **Electrochimica Acta**, v. 66, p. 255–264, 2012.
- 67 SHAHROKHIAN, S.; NADERI, L.; GHALKHANI, M. Modified glassy carbon electrodes based on carbon nanostructures for ultrasensitive electrochemical determination of furazolidone. **Materials Science and Engineering C**, v. 61, p. 842–850, 2016.

- 68 ZHU, M.; LIU, M.; SHI, G.; XU, F.; YE, X.; CHEN, J.; JIN, L.; JIN, J. Novel nitric oxide microsensor and its application to the study of smooth muscle cells. **Analytica Chimica Acta**, v. 455, p. 199–206, 2002.
- 69 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.
- 70 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.
- 71 LESTER, M. R. Sulfite sensitivity: significance in human health. **Journal of the American College of Nutrition**, v. 14, n. 3, p. 229–232, 1995.
- 72 LI, Y.; ZHAO, M. Simple methods for rapid determination of sulfite in food products. **Food Control**, v. 17, p. 975–980, 2006.
- 73 GARCIA, T.; CASERO, E.; LORENZO, E.; PARIENTE, F. Electrochemical sensor for sulfite determination based on iron hexacyanoferrate film modified electrodes. **Sensors and Actuators B**, v. 106, p. 803–809, 2005.
- 74 STREETER, I.; WAIN, A. J.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Cathodic reduction of bisulfite and sulfur dioxide in aqueous solutions on copper electrodes: An electrochemical ESR study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 18500–18506, 2005.
- 75 MACHADO, R. M. D.; TOLEDO, M. C. F.; VICENTE, E. Sulfitos em alimentos. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 9, n. 4, p. 265–275, 2006.
- 76 AOAC Official Method 990.28 Sulfite in Foods.

- 77 OHLWEILER, O. A. **Química Analítica Quantitativa LTE** – Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1982.
- 78 TAYLOR, S. L.; HIGLEY, N. A.; BUSH, R. K. Sulfites in foods: Uses, analytical methods, residues, fate, exposure assessment, metabolism, toxicity, and hypersensitivity. **Advances and Food Research**, v. 30, p. 2–64, 1986.
- 79 ROBBINS, K. S.; SHAUN, R.; MACMAHON, S.; JAGER, L. S. Development of a Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry method for the determination of sulfite in food. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 63, 5126–5132, 2015.
- 80 MASÁR, M.; DANKOVÁ, M.; ÖLVECKÁ, E.; STACHUROVÁ, A.; KANIANSKY, D.; STANISLAWSKI, B. Determination of total sulfite in wine Zone electrophoresis–isotachopheresis quantitation of sulfate on a chip after an in-sample oxidation of total sulfite. **Journal of Chromatography A**, v. 1084, p 101–107, 2005.
- 81 RODRIGUEZ-DIAZ, R. C.; CABALLOS, M. P. A.; HENS, A. G. Usefulness of ytterbium(III) as analytical reagent for total sulfite determination in white wine samples, **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 52, p. 7777–7781, 2004.
- 82 ZHANG, H.; XUE, S.; FENG, G. A colorimetric and near-infrared fluorescent turn-on probe for rapid detection of sulfite. **Sensors and Actuators B**, v. 231, p. 752–758, 2016.
- 83 MACHINI, W. B. S.; TEIXEIRA, M. F. S. Electrochemical properties of the oxo-manganese-phenanthroline complex immobilized on ion-exchange polymeric film and its application as biomimetic sensor for sulfite ions. **Electroanalysis**, v. 26, p. 2182–2190, 2014.
- 84 RAWAL, R.; CHAWLA, S.; DAHIYA, T.; PUNDIR, C. S. Development of an amperometric sulfite biosensor based on a gold nanoparticles/chitosan /multiwalled carbon nanotubes/polyaniline-modified gold electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 401, p. 2599–2608, 2011.

- 85 RAWAL, R.; CHAWLA, S.; PUNDIR, C. S. An electrochemical sulfite biosensor based on gold-coated magnetic nanoparticles modified gold electrode. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 31, p. 144–150, 2012.
- 86 BEITOLLAHI, H.; TAJIK, S.; BIPARVA, P. Electrochemical determination of sulfite and phenol using a carbon paste electrode modified with ionic liquids and graphene nanosheets: Application to determination of sulfite and phenol in real samples. **Measurement**, v. 56, p. 170–177, 2014.
- 87 SARTORI, E. R.; TAKEDA, H. H.; FATIBELO FILHO, O. Glassy carbon electrode modified with functionalized carbon nanotubes within a poly(allylamine hydrochloride) film for the voltammetric determination of sulfite in foods. **Electroanalysis**, v. 23, n. 11, p. 2526–2533, 2011.
- 88 ISAAC, A.; LIVINGSTONE, C.; WAIN, A. J.; COMPTON, R. G.; DAVIS, J. Electroanalytical methods for the determination of sulfite in food and beverages. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 25, n. 6, p. 589–598, 2006.
- 89 ISACC, A.; WAIN, A. J.; COMPTON, R. G.; LIVINGSTONE, C.; DAVIS, J. A novel electroreduction strategy for the determination of sulfite. **The Analyst**, v. 130, p. 1343–1344, 2005.
- 90 ORDEIG, O.; BANKS, C. E.; CAMPO, J.; MUNHOZ, F. X.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Sulfite determination at in situ plated copper modified gold ultramicroelectrode arrays. **Electroanalysis**, v. 18, n. 3, p. 247–252, 2006.
- 91 MONTES, R. H. O.; RICHTER, E. M.; MUNOZ, R. A. A. Low-potential reduction of sulfite at a ruthenium-oxide hexacyanoferrate modified electrode. **Electrochemistry Communications**, v. 21, p. 26–29, 2012.
- 92 IQBAL, M.; USANASE, G.; OULMI, K.; ABERKANE, F.; BENDAIKHA, T.; FESSI, H.; ZINE, N.; AGUSTI, G.; ERRACHID, E-S.; ELAISSARI, A. Preparation of gold

- nanoparticles and determination of their particles size via different methods. **Materials Research Bulletin**, v. 79, p. 97–104, 2016.
- 93 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.
- 94 AULER, L. M. 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.
- 95 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D.J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7th ed. Danvers: John Wiley & Sons, 2005.
- 96 YANG, J. J.; EL-NAHHAL, I. M.; CHUANG, I-S.; MACIEL, G. E. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligands and their metal complexes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 209, p. 19–39, 1997.
- 97 BAYER, E.; ALBERT, K.; REINERS, J.; NIEDER, M.; MÜLLER, D. Characterization of chemically modified silica gels by ²⁹Si and ¹³C cross polarization and magic angle spinning nuclear magnetic resonance. **Journal of Chromatography**, v. 264, p. 197–213, 1983.
- 98 SHUKLA, M.; SRIVASTAVA, N.; SAHA, S.; RAO, T. R.; SUNKARI, S. Synthesis, structure, UV–Vis–IR spectra, magnetism and theoretical studies on Cu^{II}[(2-aminomethyl)pyridine](thiocyanate)₂ and comparisons with an analogous Cu^{II} complex. **Polyhedron**, v. 30, p. 754–763, 2011.
- 99 DOSHI, A.; SUNDARARAMAN, A.; VENKATASUBBAIAH, K.; ZAKHAROV, L. N.; RHEINGOLD, A. L.; MYAHKOSTUPOV, M.; PIOTROWIAK, P.; JÄKLE, F. Pentafluorophenyl copper–pyridine complexes: Synthesis,

supramolecular structures via cuprophilic and π -stacking interactions, and solid-state luminescence. **Organometallics**, v. 31, p. 1546–1558, 2012.

- 100 TOCÓN, I. L.; WOOLEY, M. S.; OTERO, J. C.; MARCOS, J. I. Vibrational spectrum of 3-methyl and 4-methylpyridine. **Journal of Molecular Structure**, v. 470, p. 241–246, 1998.
- 101 FAN, K.; BOGGS, J. E. Theoretical prediction of vibrational spectra: The harmonic force field and the vibrational spectrum of 4-methylpyridine. **Tetrahedron**, v. 42, n. 5, p. 1265–1274, 1986.
- 102 PRADO, A. G. S.; SALES, J. A. A.; CARVALHO, R. M.; RUBIM, J. C.; AIROLDI, C. Immobilization of 5-amino-1,3,4-thiadiazole-thiol onto silica gel surface by heterogeneous and homogeneous routes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 333, p. 61–67, 2004.
- 103 ADAM, F.; OSMAN, H.; HELLO, K. M. The immobilization of 3-(chloropropyl)triethoxysilane onto silica by a simple one-pot synthesis. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 331, p. 143–147, 2009.
- 104 MAGOSSO, H. A.; FATTORI, N.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Adsorption of metal ions on novel 3-*n*-propyl(methylpyridinium) silsesquioxane chloride polymers surface. Study of heterogeneous equilibrium at the solid-solution interface. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 744–752, 2009.
- 105 YGUERABIDE, J.; YGUERABIDE, E. E. Light-Scattering submicroscopic particles as highly fluorescent analogs and their use as tracer labels in clinical and biological applications. **Analytical Biochemistry**, v. 262, p. 137–156, 1998.
- 106 SILVA, T. R.; VIEIRA, I. C. A biosensor based on gold nanoparticles stabilized in poly(allylamine hydrochloride) and decorated with laccase for determination of dopamine. **Analyst**, v. 141, p. 216–224, 2016.

- 107 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical methods: fundamentals and applications**. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- 108 TOLMACHEV, Y. V.; SHERSON, D. A. Electrochemical reduction of bisulfite in mildly acidic buffers: Kinetics of sulfur dioxide-bisulfite interconversion. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, p. 1572–1578, 1999.
- 109 CHEN, S-M. Reversible electrocatalytic reaction of sulfur oxoanions and sulfides by one catalyst of water-soluble cobalt porphyrin. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 432, p. 101-109, 1997.
- 110 BRASIL, Resolução (RE) n° 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.
- 111 WANG, L. XU, L. Cyclic voltammetric determination of free and total sulfite in muscle foods using an acetylferrocene-carbon black-poly(vinylbutyral) modified glassy carbon electrode. **Journal of Agriculture and Food Chemistry**, v. 62, p. 10248–10253, 2014.
- 112 SILVA, E. M.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Carbon nanotubes for voltammetric determination of sulphite in some beverages. **Food Chemistry**, v. 173, p. 763–769, 2015.
- 113 DEVADAS, B.; SIVAKUMAR, M.; CHEN, S. M.; CHEEMALAPATI, S. An electrochemical approach: Switching structures of rare earth metal Praseodymium hexacyanoferrate and its application to sulfite sensor in red wine. **Electrochimica Acta**, v. 176, p. 350–358, 2015.
- 114 HELI, H.; ESKANDARI, I.; SATTARAHMADY, N.; MOOSAVI-MOVAHEDI, A. A. Cobalt nanoflowers: Synthesis, characterization and derivatization to cobalt hexacyanoferrate—Electrocatalytic oxidation and determination of sulfite and nitrite. **Electrochimica Acta**, v. 77, p. 294–301, 2012.

- 115 DEVARAMANI, S.; MALINGAPPA, P. Synthesis and characterization of cobalt nitroprusside nanoparticles: Application to sulfite sensing in food and water samples. **Electrochimica Acta**, v. 85, p. 579–587, 2012.
- 116 LI, X-R.; LIU, J.; KONG, F-Y.; LIU, X-C.; XU, J-J.; CHEN, H. Y. Potassium-doped graphene for simultaneous determination of nitrite and sulfite in polluted water. **Electrochemistry Communications**, v. 20, p. 109–112, 2012.
- 117 BAHMANI, B.; MOZTARZADEH, F.; RABIEE, M.; TAHRIN, M. Development of an electrochemical sulfite biosensor by immobilization of sulfite oxidase on conducting polyaniline film. **Synthetic Metals**, v. 160, p. 2653–2657, 2010.