



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARÍLIA REGINATO DE BARROS

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS DE
TITÂNIA/SÍLICA E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE
AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS**

FLORIANÓPOLIS

2022

Marília Reginato de Barros

**Síntese e caracterização de novos materiais híbridos de titânia/sílica e aplicação na
determinação eletroanalítica de agrotóxicos organoclorados**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em
Química da Universidade Federal de Santa Catarina para
a obtenção do título de Doutora em Química.
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Cristiane Luisa Jost.

Florianópolis

2022

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

de Barros, Marília Reginato

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS HÍBRIDOS DE
TITÂNIA/SÍLICA E APLICAÇÃO NA DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA
DE AGROTÓXICOS ORGANOCLORADOS / Marília Reginato de Barros
; orientadora, Cristiane Luisa Jost, 2022.
137 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2022.

Inclui referências.

1. Química. 2. Xerogel híbrido de titania/silica. 3.
Determinação eletroanalítica. 4. Agrotóxicos organoclorados.
I. Jost, Cristiane Luisa . II. Universidade Federal de
Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.

Marília Reginato de Barros

Síntese e caracterização de novos materiais híbridos de titânia/sílica e aplicação na determinação eletroanalítica de agrotóxicos organoclorados

O presente trabalho em nível de doutorado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Karen Wohnrath, Dr.(a)

Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG

Prof.(a) Cecília de Carvalho Castro e Silva, Dr.(a)

Universidade Presbiteriana Mackenzie, UPM

Prof.(a) Juliana Paula da Silva, Dr.(a)

Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC

Prof.(a) Daniela Zambelli Mezalira, Dr.(a)

Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de doutora em química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação

Prof^a. Dr^a. Cristiane Luisa Jost

Orientadora

Florianópolis, 2022.

Este trabalho é dedicado em memória de minha grande e sempre amiga Carina de Quadro Gonçalves.

AGRADECIMENTOS

Novamente me encontro no trabalho de relembrar e agradecer às e aos sujeitos que compartilharam e se dedicaram em energia, intelecto e afeto à construção de mais um trabalho acadêmico que, assim como em minha dissertação de mestrado, ultrapassa e transcende minha experiência como pesquisadora a um processo de auto(re)conhecimento como ser humano e, principalmente, como uma mulher cientista.

Início estes agradecimentos à minha orientadora Cristiane Luisa Jost pela confiança e incentivo em todos esses anos.

Este parágrafo se guarda ao agradecimento de tudo o que é possível e impossível descrever à mais importante pessoa e mulher da minha vida, àquela em que tudo me estrutura e me engrandece, minha mãe, Márcia Reginato.

Minha família de Barros e Reginatos que fortalecem em mim memória, carinho e ternura desde meus primeiros dias. Agradeço a meu pai, que em mim vive.

Meus amigos, amigas e amigues que me enchem o peito em chamá-los de família afetiva e revolucionária. Thays Tonin, absoluta em todos os tempos verbais que me possam habitar. Paola Crocomo, o elo entre tudo que cabe no plural de nós. João Paulo Winiarski, eu precisaria de uma página inteira (e talvez mais algumas) se quisesse aqui descrever e agradecer toda sua importância na minha construção.

Minha família de bancada, Edson Santana, Rayane Goularte, Caio Vanoni, Franciele Morawski, Kelline Sousa, Everton Policarpi, Thuany Ferreira e tantos que passaram e somaram nesse cotidiano harmonioso que construímos.

Agradeço aos professores e professoras que nunca hesitaram em compartilhar seus saberes, em especial à Profa. Rosely Peralta que sempre esteve ao meu lado e que sempre será minha grande inspiração. Agradeço ao Prof. Marcus Sá que, virtualmente, segurou minha mão e me disse as palavras cirúrgicas em momentos de crises pandêmicas. Também agradeço à Andrezza Rozar por todo carinho e prestatividade por todos nós, discentes do PPGQ, os quais pude observar de perto nesses anos de convívio em reuniões de colegiado.

Por fim, agradeço aos órgãos institucionais que colaboraram para o desenvolvimento desta tese CNPq e CAPES.

LISTA DE TRABALHOS GERADOS

Artigo gerado a partir desta tese

BARROS, M. R.; WINIARSKI, J. P.; MORAWSKI, F. M.; MARIM, R. G.; CHAVES, E. S.; BLACHA-GRZECHNIK, A.; JOST, C. L. A high-performance electrochemical sensor based on a mesoporous silica/titania material and cobalt(II) phthalocyanine for sensitive pentachlorophenol determination. MICROCHIMICA ACTA, v. 189, p. 269, 2022.

Outros artigos publicados no período da tese

BARROS, M. R.; WINIARSKI, J. P.; ELIAS, W. C.; CAMPOS, C. E. M.; JOST, C. L. Au-on-Pd bimetallic nanoparticles applied to the voltammetric determination and monitoring of 4-nitroaniline in environmental samples. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL CHEMICAL ENGINEERING, v. 9, p. 105821, 2021.

BARROS, M. R.; BITTENCOURT, O. R.; CROCOMO, P. Z.; MAFRA, G.; CARASEK, E.; MAGOSSO, H. A.; JOST, C. L.; WINIARSKI, J. P. Adsorption of hazardous and noxious 4-nitrophenol by a silsesquioxane organic-inorganic hybrid material. JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, v. 99, p. 402-412, 2021.

WINIARSKI, J. P.; BARROS, M. R.; WECKER, G. S.; NAGURNIAKI, G. R.; P R. L. T.; AFFELDT, R. F.; PERALTA, R.; JOST, C. L. A novel hybrid organic-inorganic silsesquioxane and cobalt(II) tetrasulphophthalocyanine material as an efficient electrochemical sensor for the simultaneous determination of the anti-hypertensive nifedipine and its metabolite. JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY C, v. 8, p. 6839-6850, 2020.

CROCOMO, P. Z.; WINIARSKI, J. P.; BARROS, M. R.; LATOCHESKI, E.; NAGURNIAK, G. R.; PARREIRA, R. L. T.; SIEBERT, D. A.; MICKE, G. A.; MAGOSSO, H. A.; JOST, C. L. Silver Nanoparticles-Silsesquioxane Nanomaterial Applied to the Determination of 4-Nitrophenol as a Biomarker. ELECTROANALYSIS, v. 31, p. 2319-2329, 2019.

Trabalhos apresentados em eventos científicos

BARROS, M. R.; WINIARSKI, J. P.; MORAWSKI, F. M.; JOST, C. L. Development of electrochemical sensors based on novel hybrid silica/titania materials. XVIII Brazilian MRS Meeting, (D.P5.28) 2019.

BARROS, M. R.; WINIARSKI, J. P.; MORAWSKI, F. M.; JOST, C. L. Assembly of an electrochemical sensor based on novel hybrid silica/titania material modified with an inorganic complex. XVIII Brazilian MRS Meeting, (U.P7.33) 2019.

BARROS, M. R.; WINIARSKI, J. P.; MORAWSKI, F. M.; JOST, C. L. Silica/titania material applied as 2,4-dichlorophenol electrochemical sensor. XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, (ELE-152) 2019.

BARROS, M. R.; WINIARSKI, J. P.; ELIAS, W. C.; JOST, C. L. Pd@Au nanoparticles applied to electrochemical determination of 4-nitroaniline. 42ª Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química, (ELE-028) 2019.

BARROS, M. R.; WINIARSKI, J. P.; MORAWSKI, F. M.; JOST, C. L. Electrochemical sensor modified by titania/silica to detect 2,4-dichlorophenol. II Fronteiras em eletroquímica e eletroanalítica: avanços realizados por jovens mulheres cientistas, (EA01) 2021.

BARROS, M. R.; WINIARSKI, J. P.; MORAWSKI, F. M.; SOUSA, K. A. P.; MARIM, R. G.; CHAVES, E. S.; BLACHA-GRZECHNIK, A.; JOST, C. L. Investigation of novel hybrid titania-silica materials: improving surfaces for promising applications. 45ª Reunião Anual da SBQ - Sociedade Brasileira de Química, em sessão coordenada da divisão de Química de Materiais, (MAT-278) 2022.

A terapia literária consiste em desarrumar a linguagem a ponto que ela expresse nossos mais fundos desejos. Quero a palavra que sirva na boca dos passarinhos.

(Manoel de Barros em “O livro sobre nada”, 1996)

RESUMO

Esta tese propõe a síntese e a caracterização de novos xerogéis híbridos de titânia/sílica, a investigação da influência em estrutura, morfologia e reatividade pela alteração de proporções dos precursores de titânio e silício e subseqüentes modificações com o grupo orgânico 4-metilpiridina. Destaca o caráter inovador pela síntese dos materiais a partir da utilização de um precursor silícico ainda não utilizado para materiais de óxidos mistos de titânia/sílica. Os materiais foram caracterizados por técnicas espectroscópicas como ATR-FTIR, DRS, XPS, ^{13}C -NMR e ^{29}Si -NMR de estado sólido. Os perfis termogravimétricos, morfológicos e superficiais foram investigados pelos métodos TGA, SEM, EDX, BET e BJH. Análise elementar CHN e cromatografia de íons foram realizadas para investigar a composição e capacidade de troca iônica dos novos materiais. Os resultados sugerem propriedades sinérgicas da matriz de titânia/sílica como estabilidade térmica e ionicidade proveniente das cargas positivas localizadas nos grupos piridínicos. Estas cargas proporcionaram a possibilidade de ancoragem do complexo aniônico ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (II) (CoTsPc) no material TiSi30-4Pic e caracterizado por DRS. Foram construídos eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados com todos os materiais sintetizados, caracterizados por EIS e testados com os analitos e 2,4-diclorofenol (2,4-DCP) e pentaclorofenol (PCP), compostos com alto teor de toxicidade e com limites de concentração em amostras ambientais definidos por legislação. Os eletrodos CPE/TiSi10-4Pic e CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc foram escolhidos como eletrodos de trabalho para determinação de 2,4-DCP e PCP, respectivamente. Dois novos métodos eletroanalíticos foram desenvolvidos a partir da otimização de pH, eletrólito suporte e parâmetros da técnica voltamétrica e validação analítica adequada para cada sensor e analito.

Palavras-chave: Xerogel híbrido de titania/sílica. Determinação eletroanalítica. Agrotóxicos organoclorados.

ABSTRACT

This thesis proposes the synthesis and characterization of new titania/silica hybrid xerogels, the investigation of the influence on structure, morphology and reactivity by changing the proportions of titanium and silicon precursors and subsequent modifications with the 4-methylpyridine organic group. It highlights the innovative nature of the synthesis of materials from the use of a silicic precursor not yet used for mixed titania/silica oxide materials. The materials were characterized by spectroscopic techniques such as ATR-FTIR, DRS, XPS, solid state ^{13}C -NMR and ^{29}Si -NMR. Thermogravimetric, morphological and surface profiles were investigated by TGA, SEM, EDX, BET and BJH methods. CHN elemental analysis and ion chromatography were performed to investigate the composition and ion exchange capacity of the new materials. The results suggest synergistic properties of the titania/silica matrix such as thermal stability and ionicity from the positive charges located on the pyridine groups. These charges provided the possibility of anchoring the anionic cobalt(II) tetrasulfonated phthalocyanine complex (CoTsPc) in the TiSi30-4Pic material and characterized by DRS. Chemically modified carbon paste electrodes were constructed with all synthesized materials, characterized by EIS and tested with the analytes and 2,4-dichlorophenol (2,4-DCP) and pentachlorophenol (PCP), compounds with high toxicity and with concentration limits in environmental samples defined by legislation. The CPE/TiSi10-4Pic and CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc electrodes were chosen as working electrodes for determination of 2,4-DCP and PCP, respectively. Two new electroanalytical methods were developed from the optimization of pH, supporting electrolyte and parameters of the voltammetric technique and adequate analytical validation for each sensor and analyte.

Keywords: Hybrid Titania/Silica Xerogel. Electroanalytical determination. Organochlorine pesticides.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação das estruturas cristalinas de dióxido de titânio (a) anatase; (b) rutilo e (c) brookita	18
Figura 2 Representação do processo sol-gel para formação de xerogéis.	19
Figura 3 Representação das unidades Q (A) e T (B) presentes em silsesquioxanos	21
Figura 4 Representação das estruturas dos alcóxidos de silício (A) TEOS (B) CPTMS e (C) APTMS.....	21
Figura 5 Representação da estrutura do cloreto de 3-n-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano (Si-4Pic).....	24
Figura 6 Ilustração do mapa do Brasil e a incidência da presença de agrotóxicos em água potável em cidades brasileiras de 2014 a 2017.	32
Figura 7 Espectros de NMR de ^{29}Si e ^{13}C de estado sólido para xerogel (A) e (B) TiSi10 (C) e (D) TiSi20 e (E) e (F) TiSi30. A frequência de rotação para a atribuição das bandas foi de 8.000 Hz. O tempo de contato foi de 10 ms e 2 ms para e o intervalo de pulso aplicado foi de 2 e 6 s para silício e carbono respectivamente.	43
Figura 8 Espectros de XPS e da região O1s das amostras (A) e (B) TiSi10 (C) e (D) TiSi20 e (E) e (F) TiSi30	45
Figura 9 Espectros de XPS da região O1s da amostra TiO_2	46
Figura 10 Espectros de XPS da região Si2p para os materiais TiSi10, TiSi20 e TiSi30	48
Figura 11 Espectros de infravermelho para os xerogéis TiO_2 , TiSi10, TiSi20 e TiSi30 obtidos no modo de refletância total atenuada	50
Figura 12 Espectros de DRS para os xerogéis TiSi10, TiSi20 e TiSi30	51
Figura 13 Difrátogramas em pó dos xerogéis TiSi10, TiSi20 e TiSi30	51
Figura 14 Imagens obtidas por SEM do xerogel TiO_2 com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes	53
Figura 15 Imagens obtidas por SEM do xerogel TiSi10 com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes	55
Figura 16 Imagens obtidas por SEM do xerogel TiSi20 com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes	57
Figura 17 Imagens obtidas por SEM do xerogel TiSi30 com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes	59
Figura 18 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros para (A) e (C) TiSi10; (B) TiSi20 e TiSi30 e (D) TiSi30.	60

Figura 19 Curvas termogravimétricas dos xerogéis TiO ₂ , TiSi10, TiSi20 e TiSi30.....	62
Figura 20 Esquema da estrutura proposta para os xerogéis de TiSi.....	62
Figura 21 Espectros de NMR de ²⁹ Si e ¹³ C de estado sólido para xerogel (A) e (B) TiSi10-4Pic (C) e (D) TiSi20-4Pic e (E) e (F) TiSi30-4Pic. A frequência de rotação para a atribuição das bandas foi de 8.000 Hz. O tempo de contato foi de 10 ms e 2 ms para e o intervalo de pulso aplicado foi de 2 e 6 s para silício e carbono respectivamente.....	68
Figura 22 Esquema da estrutura proposta para os materiais catiônicos TiSi10-4Pic, TiSi20-4Pic e TiSi30-4Pic	70
Figura 23 Espectros de infravermelho para os materiais TiSi10-4Pic ⁺ Cl ⁻ , TiSi20-4Pic ⁺ Cl ⁻ e TiSi30-4Pic ⁺ Cl ⁻ obtidos no modo de refletância total atenuada.....	71
Figura 24 Espectros de XPS da região O1s da amostra (A) e (B) TiSi10-4Pic ⁺ Cl ⁻ , (C) e (D) TiSi20-4Pic ⁺ Cl ⁻ e (E) e (F) TiSi30-4Pic ⁺ Cl ⁻	72
Figura 25 Curvas termogravimétricas dos materiais TiSi10-4Pic ⁺ Cl ⁻ , TiSi20-4Pic ⁺ Cl ⁻ e TiSi30-4Pic ⁺ Cl ⁻	73
Figura 26 Imagens obtidas por SEM do material TiSi10-4Pic ⁺ Cl ⁻ com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes	74
Figura 27 Imagens obtidas por SEM do material TiSi20-4Pic ⁺ Cl ⁻ com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes	75
Figura 28 Imagens obtidas por SEM do material TiSi30-4Pic ⁺ Cl ⁻ com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes	76
Figura 29 Coloração dos materiais após a incorporação de CoTsPc.....	77
Figura 30 Espectros de DRS para os xerogéis TiSi10, TiSi20 e TiSi30	77
Figura 31 Voltamogramas cíclicos para diferentes eletrodos na presença da sonda redox K ₃ [Fe(CN) ₆]/K ₄ [Fe(CN) ₆] 5,0 μmol L ⁻¹ em KCl 0,1 mol L ⁻¹	81
Figura 32 Diagramas de Nyquist obtidos por EIS para (A) CPE; CPE/TiO ₂ ; CPE/Ti90Si10; CPE/Ti80Si20; CPE/Ti70Si30, (B) CPE/Ti90Si10-4Pic; CPE/Ti80Si20-4Pic e CPE/Ti70Si30-4Pic utilizando a sonda K ₃ [Fe(CN) ₆]/K ₄ [Fe(CN) ₆].....	83
Figura 33 Voltamogramas cíclicos usando diferentes estruturas eletródicas para 30,0 μmol L ⁻¹ de 2,4-DCP em 0,1 mol L ⁻¹ de solução tampão B-R, pH 7,0 e ν = 50 mVs ⁻¹	84
Figura 34 Voltamogramas cíclicos usando CPE/TiSi10-4Pic em diferentes valores de pH para 30,0 μmol L ⁻¹ de 2,4-DCP em 0,1 mol L ⁻¹ de solução tampão B-R e ν = 50 mVs ⁻¹	85

Figura 35 Voltamogramas cíclicos para 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em (A) 0,1 mol L^{-1} de solução tampão PBS e B-R e em (B) solução tampão PBS em diferentes concentrações ambas em pH 6,0 e $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$	86
Figura 36 (A) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varreduras utilizando CPE/TiSi10-4Pic, (B) gráfico de $\log I$ versus $\log \nu$ e (C) gráfico do potencial de pico versus $\ln \nu$ DPV para 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em 0,1 mol L^{-1} de solução tampão PBS, pH 6,0.....	88
Figura 37 Voltamogramas cíclicos usando as diferentes técnicas eletroanalíticas LSV, SWV e DPV para 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em 0,1 mol L^{-1} de solução tampão PBS, pH 6,0 em $\nu = 50$ e 100 mVs^{-1}	90
Figura 38 Voltamogramas cíclicos com diferentes parâmetros de DPV para 30,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em 0,1 mol L^{-1} de solução tampão PBS em pH 6,0.....	91
Figura 39 Voltamogramas de pulso diferencial para diferentes concentrações de 2,4-DCP na faixa de $2,60 \times 10^{-5}$ a $5,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre o CPE/TiSi10-4Pic, em solução tampão PBS 0,1 mol L^{-1} (pH 6,0). Inset: curva de calibração média (n=3) para o 2,4-DCP.	93
Figura 40 Estudo de seletividade na presença de íons com potencial interferente. Gráfico das correntes relativas	96
Figura 41 Voltamogramas cíclicos usando diferentes estruturas eletródicas para 50,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PCP em 0,1 mol L^{-1} de solução tampão B-R, pH 7,0 e $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$	98
Figura 42 Voltamogramas cíclicos usando diferentes estruturas eletródicas para 19,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PCP em 0,1 mol L^{-1} de solução tampão B-R, pH 6,0 e $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$	99
Figura 43 Espectros de EIS dos eletrodos CPE; CPE/TiSi30; CPE/TiSi30-4Pic e CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc utilizando a sonda $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em KCl 0,1 mol L^{-1} e o modelo de circuito de Randles referente ao CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc; R_s : resistência da solução; R_{ct} : resistência a transferência de carga; Z_w : impedância de Warburg e C_{dl} : capacitância da dupla camada.....	100
Figura 44 (A) Voltamogramas cíclicos usando CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc em diferentes valores de pH (B) variação dos potenciais de pico de oxidação em função dos valores de pH do eletrólito solução tampão B-R 0,1 mol L^{-1} $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	101
Figura 45 Voltamogramas cíclicos utilizando o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc em (A) solução tampão B-R 0,1 mol L^{-1} e PBS 0,1 mol L^{-1} e (B) diferentes concentrações de solução tampão B-R em pH 6,0; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$	102

Figura 46 Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varreduras utilizando o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc em solução tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ e PBS 0,1 mol L ⁻¹ e (B) gráfico de log I <i>versus</i> log v.	103
Figura 47 Gráfico do potencial de pico anódico versus ln v	104
Figura 48 Voltamogramas coletados em diferentes técnicas voltamétricas: LSV, SWV e DPV em diferentes velocidades de varredura: (A) v = 20 mV s ⁻¹ ; (B) v = 80 mV s ⁻¹ ; (C) v = 200 mV s ⁻¹ .	105
Figura 49 Otimização dos parâmetros da DPV em 19,6 μmol L ⁻¹ de PCP, tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ em pH 6,0. (A) voltamogramas de pulso diferencial e (B) os dados correspondentes da variação da velocidade de varredura; (C) voltamogramas de pulso diferencial e (D) os dados correspondentes da variação da amplitude do pulso; (E) voltamogramas de pulso diferencial e (F) dados correspondentes da variação do tempo de aplicação do pulso.	106
Figura 50 Voltamogramas de pulso diferencial para diferentes concentrações de PCP na faixa de 0,99×10 ⁻⁷ a 4,21 ×10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ sobre o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc, em solução tampão B-R 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6,0). Inset: curva de calibração média (n=3) para o PCP.	108
Figura 51 Estudo de seletividade na presença de íons com potencial interferente. Gráfico das correntes relativas	111
Figura 52 amostra	114
Figura 53 Espectros de absorção molecular em meio aquoso para uma faixa de concentração de PCP de 1,18×10 ⁻⁶ a 14,9×10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ em pH 7,0. Inset: curva de calibração média (n=3) para o PCP pelo acompanhamento da banda em 320 nm.....	117
Figura 54 Espectros de absorção molecular na amostra de rio obtidos por adição de padrão em pH 7, sendo a linha vermelha referente ao branco da amostra, a linha pontilhada em azul a amostra fortificada com PCP e as demais referentes à adição de padrão. Inset: curva de adição de padrão média (n=3) para o PCP pelo acompanhamento da banda em 320 nm.	117

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 Listagem e características dos reagentes utilizados.....	38
Quadro 2 Listagem e características dos reagentes utilizados.....	64
Quadro 3 Listagem e características dos reagentes utilizados.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 <i>Ranking</i> dos quatro agrotóxicos químicos mais comercializados no Brasil em 2014 e 2020.	29
Tabela 2 Listagem das proporções de reagentes utilizados para síntese de todos os materiais	39
Tabela 3 Atribuições ²⁹ Si e ¹³ C encontradas via ressonância magnética nuclear para os xerogéis amorfos.	44
Tabela 4 Porcentagens de Ti, Si e C obtidas pela análise superficial de XPS.....	49
Tabela 5 Atribuição das áreas superficiais para os materiais TiSi10, TiSi20 e TiSi30.....	61
Tabela 6 Análise elementar CHN/S e análise de cloretos através da cromatografia de íons para os xerogéis e para os materiais após a funcionalização com 4-Pic.	66
Tabela 7 Atribuições ²⁹ Si e ¹³ C encontradas via ressonância magnética nuclear para os materiais funcionalizados com 4-Pic.....	69
Tabela 8 Parâmetros experimentais estudados e escolhidos para o 2,4-DCP sobre o CPE/TiSi10-4Pic	92
Tabela 9 Parâmetros analíticos da curva de calibração para o 2,4-DCP com CPE/TiSi10-4Pic	94
Tabela 10 Comparação entre a performance do CPE/TiSi10-4Pic e outros sensores eletroquímicos.	95
Tabela 11 Determinação de 2,4-DCP em amostras a Lagoa da Conceição utilizando DPV e CPE/TiSi10-4Pic.	97
Tabela 12 Parâmetros experimentais estudados e escolhidos para o PCP sobre o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc.	107
Tabela 13 Parâmetros analíticos da curva de calibração para o PCP com CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc	109
Tabela 14 Comparação entre a performance do CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc e outros sensores eletroquímicos.	110
Tabela 15 Dados e parâmetros estatísticos relativos à determinação de PCP em amostra ambientais.....	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- 2,4-DCP** – 2,4-diclorofenol (do inglês, *2,4-dichlorophenol*)
- 2-CP** – 2-clorofenol (do inglês, *chlorophenol*)
- ANVISA** – Agência Nacional de Vigilância Sanitária
- APTMS** – 3-aminopropiltrimetoxissilano
- BET** - Brunauer, Emmett, Teller
- BJH** - Barrett, Joyner e Halenda
- CHN** – Carbono, hidrogênio, nitrogênio
- CHNS/O** – Carbono, hidrogênio, nitrogênio, enxofre, oxigênio.
- CONAMA** – Conselho nacional do meio ambiente
- CoTsPc** – ftalocianina tetrassulfonada de cobalto(II)
- CP/MAS** – Polarização Cruzada e rotação em torno do Ângulo Mágico (do inglês, *Cross Polarization Magic Angle Spinning*)
- CPE** – eletrodo de pasta de carbono não modificado (do inglês, *carbon paste electrode*)
- CPTMS** – 3-cloropropiltrimetoxissilano
- CV** – Voltametria cíclica (do inglês, *cyclic voltammetry*)
- DPV** – Voltametria de pulso diferencial (do inglês, *differential pulse voltammetry*)
- EDX** - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (do inglês, *energy dispersive spectroscopy*)
- EIS** – Espectroscopia de impedância eletroquímica (do inglês, *electrochemical impedance spectroscopy*)
- FTIR** – Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)
- GCE** – eletrodo de carbono vítreo (do inglês, *glassy carbon electrode*)
- IBAMA** - Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
- IUPAC** – União Internacional de Química Pura e Aplicada (do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*)
- LOD** – limite de detecção (do inglês, *limit of detection*)
- LOQ** – limite de quantificação (do inglês, *limit of quantification*)
- LSV** – voltametria de varredura linear (do inglês, *linear sweep voltammetry*)
- MAPA** – Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
- NMR** – Ressonância Magnética Nuclear (do inglês, *nuclear magnetic resonance*)
- PCP** – pentaclorofenol (do inglês, *pentachlorophenol*)
- Pcs** – ftalocianinas (do inglês, *phthalocyanines*)
- Pcs** – ftalocianinas (do inglês, *phthalocyanines*)
- Rct** – resistência à transferência de carga
- SEM** – microscopia eletrônica de varredura (do inglês, *scanning electronic microscopy*)
- Si4Pic+Cl-** – cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano
- Sisagua** - Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade da Água para Consumo Humano
- SWV** – voltametria de onda quadrada (do inglês, *square wave voltammetry*)
- TEM** – microscopia eletrônica de transmissão (do inglês, *transmission electron microscopy*)

TEOS – tetraetilortosilicato

TEOT – tetraetilortotitanato

TGA – análise termogravimétrica (do inglês, *thermogravimetric analysis*)

TIPOT – isopropóxido de titânio

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

XPS – Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*)

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	15
1 <i>Revisão bibliográfica</i>	16
1.1 MATERIAIS DE ÓXIDOS MISTOS DE TITÂNIA/SÍLICA.....	17
1.1.1 Titânia	17
1.1.2 Sílica e siloxanos	20
1.1.3 Materiais de titânia/sílica e seus híbridos organo-inorgânicos	25
1.2 SENSORES ELETROQUÍMICOS E MONITORAMENTO AMBIENTAL	27
1.2.1 Agrotóxicos e um cenário atual	27
1.2.2 Determinação de compostos clorofenólicos por técnicas eletroanalíticas	33
2 <i>Objetivos</i>	35
2.1 OBJETIVO GERAL.....	36
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
3 <i>Sínteses e caracterizações de xerogéis de titânia/sílica</i>	37
3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES.....	38
3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	38
3.2.1 Síntese dos xerogéis amorfos	38
3.2.2 Caracterizações dos xerogéis amorfos	39
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
3.3.1 Síntese dos xerogéis amorfos	41
3.3.2 Caracterização dos xerogéis amorfos	42
4 <i>Funcionalizações e caracterizações dos xerogéis amorfos de titânia/sílica com 4-metilpiridina e ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (II)</i>	63
4.1 Reagentes e soluções	64
4.2 Procedimentos experimentais	64
4.2.1 Funcionalização dos xerogéis de titânia/sílica amorfos com 4-metilpiridina	64
4.2.2 Ancoragem dos complexos tetrasulfoftalocianina de cobalto (II)	64
4.2.3 Caracterização dos materiais funcionalizados com 4-metilpiridina	65

4.3	Resultados e discussões	65
5.	<i>Preparação e caracterização de sensores eletroquímicos modificados com materiais híbridos de titânia/sílica para determinação eletroanalítica de 2,4-diclorofenol e pentaclorofenol</i>	79
5.1	Reagentes e soluções	80
5.2	Procedimentos experimentais e discussões	80
5.2.1	Construção dos eletrodos de pasta de carbono	80
5.2.2	Caracterização dos eletrodos de pasta de carbono	81
5.2.3	Determinação eletroanalítica de 2,4-diclorofenol	84
5.2.3.1	Estudos do comportamento eletroquímico, pH, eletrólito suporte e velocidade de varredura com 2,4-DCP	84
5.2.3.2	Seleção da técnica voltamétrica e otimização de seus parâmetros	89
5.2.3.3	Construção das curvas de calibração para o 2,4-DCP	92
5.2.3.4	Repetibilidade, estabilidade e sensibilidade do CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc.....	95
5.2.3.5	Determinação voltamétrica de 2,4-DCP em matrizes ambientais	96
5.2.4	Determinação eletroanalítica de pentaclorofenol	97
5.2.4.1	Estudos do comportamento eletroquímico do PCP em diferentes estruturas eletródicas	97
5.2.4.2	Estudos do comportamento eletroquímico, pH, eletrólito suporte e velocidade de varredura do PCP.....	100
5.2.4.3	Seleção da técnica voltamétrica e otimização de seus parâmetros	104
5.2.4.4	Construção das curvas de calibração para o PCP	107
5.2.4.5	Repetibilidade, estabilidade e sensibilidade do CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc.....	111
5.2.4.6	Determinação voltamétrica de PCP em amostras de rio.....	113
6	<i>Considerações finais</i>	121
	REFERÊNCIAS	122

APRESENTAÇÃO

Materiais de óxidos mistos, como titânia/sílica, destacam-se em pesquisas de materiais por apresentarem propriedades físicas e químicas como estabilidade térmica e habilidades fotocatalíticas, por exemplo, o que os direciona para diversas aplicações científicas como fotocatalisadores e sensores. Tendo em vista que materiais organossilícicos como os silsesquioxanos modificados com grupos orgânicos piridínicos, quando aplicados como adsorventes e modificadores de eletrodos apresentam ótima performance, ao inserir nestes materiais porções de óxido de titânio cria-se um novo campo a ser investigado.

Estes óxidos, assim como materiais híbridos orgânico-inorgânicos, apresentam propriedades físico-químicas resultantes da sinergia das espécies inorgânicas e das espécies orgânicas presentes em suas estruturas. Pelo processo sol-gel de síntese tais materiais podem ser sintetizados a partir de precursores com preços acessíveis, em brandas condições de síntese e com diferentes características resultantes de solubilidade, ionicidade e condutibilidade que viabiliza aplicações como sensores eletroquímicos.

A modificação de eletrodos para determinação voltamétrica pode resultar em um aprimoramento da resposta eletroquímica de oxidação e/ou redução dos analitos em comparação aos eletrodos sem modificação. Assim se mostra relevante a pesquisa no desenvolvimento de materiais que possam ter suas propriedades alteradas no âmbito de facilitar o processo de oxidação/redução e condução possibilitam modificadores de superfícies eletródicas. Tais sensores podem ser utilizados para o monitoramento de espécies químicas em seus meios, destacando a importância do desenvolvimento de novos métodos para o controle daquelas em que as concentrações máximas são controladas por legislação. Compostos compostos organoclorados exemplificam este cenário pois, são aplicados em larga escala como pesticidas em diferentes zonas de cultivo agrícola, e possuem alto grau de toxicidade e persistência no meio ambiente.

Desta forma, esta tese se propõe a investigar a síntese e caracterização de novos xerogéis híbridos orgânico-inorgânicos de titânia/sílica em diferentes proporções e a funcionalização dos xerogéis com 4-metilpiridina. Com o intuito final de aplica-los como modificadores de eletrodos para determinação eletroanalítica de compostos organoclorados em amostras ambientais.

CAPÍTULO I

Revisão bibliográfica

1.1 MATERIAIS DE ÓXIDOS MISTOS DE TITÂNIA/SÍLICA

Pesquisas que envolvem a elaboração de materiais de óxidos mistos de titânia-sílica são reportadas pela comunidade científica devido à ampla e comprovada aplicabilidade destes materiais em inúmeras áreas científicas e tecnológicas (MA *et al.*, 2021; SAKKA, 2008) Este fato está relacionado às características e propriedades ópticas, térmicas, semicondutoras, catalíticas e fotocatalíticas que possuem. Da morfologia às propriedades físicas e químicas, que são obtidas ao empregar diferentes condições e sínteses, pode-se explorar um grande espectro de possibilidades e aplicações (DAVIS; LIU, 1997; JITTIARPORN *et al.*, 2017).

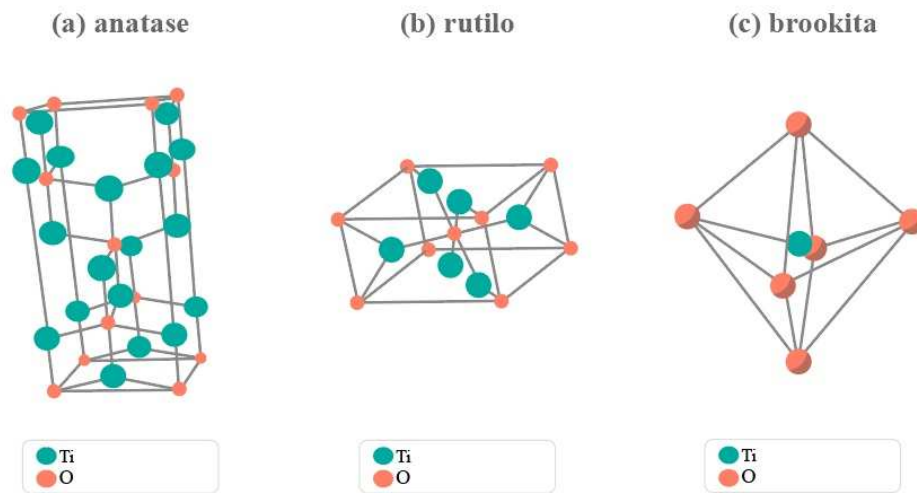
Concomitante e em decorrência do avanço nos estudos sobre óxidos, uma outra vertente de pesquisa foi desenvolvida, aquela em que estruturas inorgânicas atuam como suportes de compostos orgânicos, chamados materiais híbridos orgânico-inorgânicos. A presença de ligantes orgânicos com seus grupos reativos trouxe, mais uma vez, grande potencial de aplicação e estímulo para pesquisas desta área (FAUSTINI *et al.*, 2018; JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005).

Assim, os subcapítulos da revisão bibliográfica que seguem, buscam concatenar as informações relacionadas às sínteses, estruturas, propriedades químicas e físicas, dos óxidos titânia e sílica, dos óxidos mistos de titânia-sílica e, por fim, dos materiais híbridos de titânia-sílica.

1.1.1 Titânia

O dióxido de titânio também conhecido como titânia, de fórmula mínima TiO_2 , é naturalmente encontrado em rochas e sedimentos em diferentes estruturas cristalinas alotrópicas, caracterizando três diferentes minerais: anatase, rutilo e brookita. Nos três minerais as fases cristalinas apresentam átomos de titânio coordenados octaedricamente com seis átomos de oxigênio, sendo três destes coordenados com outros átomos de titânio (PRICE, 2005). O que diferencia essas estruturas são os diferentes comprimentos entre as ligações químicas e conseqüentemente diferentes arranjos cristalinos (MO, 1995). A Figura 1 ilustra os três diferentes sistemas ordenados em cristais de titânia.

Figura 1. Representação das estruturas cristalinas de dióxido de titânio (a) anatase; (b) rutilo e (c) brookita



Fonte: (MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011)

As fases anatase (a) e rutilo (b) apresentam estruturas cristalinas tetragonais, contendo seis átomos de titânio e doze átomos de oxigênio por célula unitária. Ambas as estruturas demonstram distorções na geometria octaédrica, ou seja, duas ligações Ti–O são mais compridas do que as outras quatro ligações. Entretanto, a fase anatase demonstra maior distorção quando comparada à fase rutilo. A brookita, por outro lado, apresenta arranjo cristalino ortorrômbico com pelo menos seis diferentes comprimentos de ligação Ti–O quando comparados aos outros sistemas (FELTRIN *et al.*, 2013; MO, 1995).

Diferentes estruturas de óxidos podem ser obtidas em função da metodologia e pequenos detalhes empregados nas sínteses. É comum encontrar na literatura titânias sintetizadas a partir de métodos solvotérmicos, hidrotérmicos e por coprecipitação, por exemplo (DYMERSKA *et al.*, 2022; LU *et al.*, 2021; MACWAN; DAVE; CHATURVEDI, 2011; YEH *et al.*, 2014). Além destes, há o método sol-gel de síntese, que se dá por um conjunto de reações a partir da hidrólise e subsequente condensação de precursores inorgânicos, onde, alcóxidos metálicos $M(OR)_n$, são os precursores mais comuns para obtenção de seus óxidos. Estas reações de polimerização podem ser catalisadas por ácidos, bases e nucleófilos sendo que a natureza do catalisador infere diretamente à morfologia dos materiais finais especialmente no que tange a presença e tamanhos de poros (FATTORI *et al.*, 2012; HENCH; WEST, 1990; YAHAYA *et al.*, 2017).

A síntese de titânia, via método sol-gel, pode ser realizada a partir da hidrólise e condensação de um alcóxido de titânio. O termo sol-gel define uma transição de um sistema sol para um sistema gel, onde o termo sol define uma dispersão estável de partículas coloidais em um líquido, enquanto o termo gel define um sistema rígido de partículas coloidais interconectadas ou poliméricas que apresenta a fase líquida imobilizada em seus interstícios, como ilustrado na Figura 2.

Figura 2 Representação do processo sol-gel para formação de xerogéis.



Fonte: A autora.

Este processo confere ao material um bom grau de homogeneidade além da síntese ocorrer em condições brandas (ALFAYA; KUBOTA, 2002). Após o processo de gelificação, o material em gel resultante é submetido a um processo de secagem para evaporação do solvente, resultando em um gel seco denominado xerogel (SAKKA, 2008; ZHANG, Bei *et al.*, 2015).

A síntese de titânia, via método sol-gel, pode ser realizada a partir da hidrólise e condensação de um alcóxido de titânio, como o isopropóxido de titânio (TIPOT) ou o tetraetilortotitanato (TEOT), por exemplo. As reações envolvidas no processo sol-gel da formação de titânia possuem velocidades muito altas, devido à grande reatividade destes precursores, este fato dificulta estudos cinéticos e mecanísticos sobre tais reações (Sakka, 2008).

Por fim, materiais de titânia, nas formas amorfa ou cristalina, são usualmente aplicados em diversas áreas tecnológicas e com diferentes propósitos. Em vertentes ambientais, são utilizados como foto-catalisadores em processos oxidativos avançados para degradação de corantes orgânicos, fenólicos e clorofenólicos (KARUPPUSAMY *et al.*, 2022; KAUSHIK; SINGH; HALDER, 2022; MOHD ADNAN *et al.*, 2022; RAZA; REHMAN; BATOOL, 2022; WANG, Jing *et al.*, 2019), na redução de nitrobenzenos e CO₂ (EL-HOSAINY *et al.*, 2018;

LOW; CHENG; YU, 2017) e como sensores eletroquímicos para determinação de nicotina e 4-clorofenol (BAI *et al.*, 2014; LARANJO *et al.*, 2019; SHEHATA *et al.*, 2016).

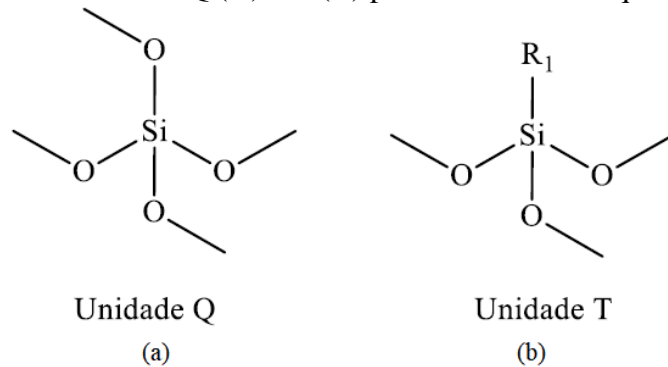
1.1.2 Sílica e siloxanos

O monômero que constitui a sílica parte da unidade $\text{SiO}_{4/2}$, popularmente reduzida a SiO_2 . Estes materiais possuem propriedades físicas e químicas que os garantem sucesso em aplicações tecnológicas (KOOHI MOFTAKHARI ESFAHANI *et al.*, 2022; WANG, Jing *et al.*, 2022). Com qualidades voltadas à estabilidade e resistência térmica e mecânica, grande área superficial, propriedades ópticas e possibilidade de ancoragem de outros grupos em suas superfícies, materiais de sílica evidenciam como suportes de diversas formas. Uma delas parte da presença de grupos silanóis (Si-OH) em suas estruturas possibilitando a imobilização de espécies quimicamente reativas em suas superfícies (BRIGANTE; SCHULZ, 2011; GÖSSL *et al.*, 2019; MOROSANOVA, Elena I, 2012; ZHANG, Guojie *et al.*, 2019).

A partir da existência de diversas outras unidades de materiais de silício classes e subclasses foram criadas para sistematizar seus derivados e seus híbridos orgânicos inorgânicos. Assim, chama-se siloxanos, materiais em que um átomo de silício está ligado com um ou mais substituintes orgânicos e a um ou dois oxigênios. Como subclasse de siloxano, destaca-se os silsesquioxanos, que possuem como característica principal a presença de um grupo orgânico ou hidrogênio ligado a um átomo de silício, que por sua vez, possui outras três ligações com átomos de oxigênio sendo, portanto, sua fórmula empírica $\text{RSiO}_{3/2}$.

Na estrutura de silsesquioxanos podem-se encontrar diferentes unidades de repetição nos ambientes de silício, chamadas unidades Q e T, caracterizadas por ressonância magnética nuclear de silício (NMR do inglês, *nuclear magnetic resonance*). A unidade Q é referente ao silício ligado covalentemente a quatro átomos de oxigênio e a unidade T é referente ao átomo de silício ligado também covalentemente com três átomos de oxigênio e um átomo de hidrogênio ou carbono (JOSÉ; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, 2005; SALAUDEEN; OKOH; OKOH, 2019). A Figura 3 ilustra as unidades denominadas como Q e T presentes em um silsesquioxano.

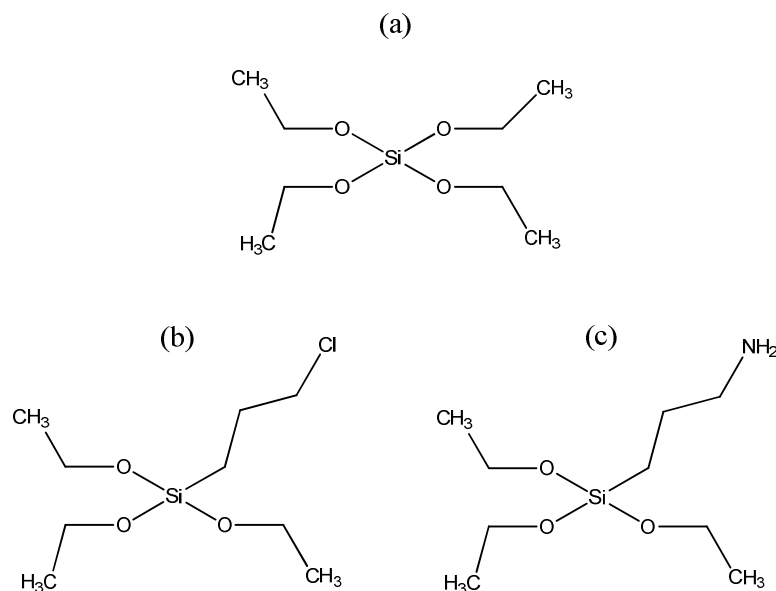
Figura 3 Representação das unidades Q (A) e T (B) presentes em silsesquioxanos



Fonte: José & Sanchez De Almeida Prado, 2005

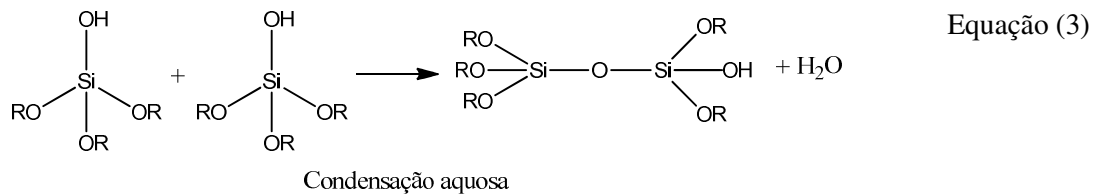
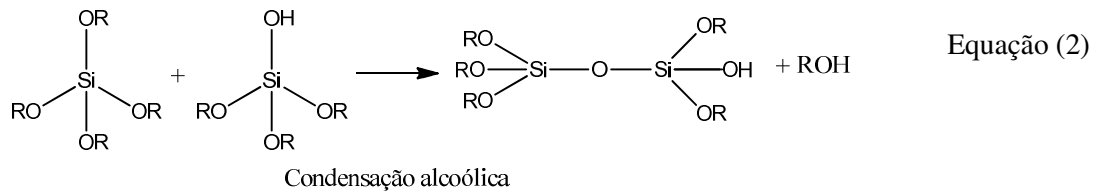
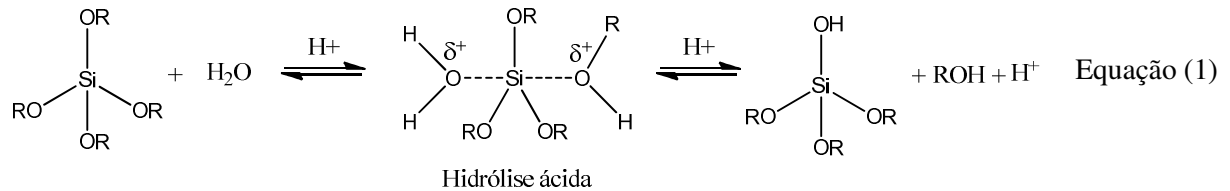
Alcóxidos de silício, assim como em materiais de titânio, são utilizados como precursores na síntese de silsesquioxanos devido à presença de grupos que podem sofrer subseqüentes reações de hidrólise e condensação, como por exemplo o tetraetoxissilano (TEOS), o 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTMS) e o aminopropiltrimetoxissilano (APTMS). Os mesmos formam uma rede silícica com grupos orgânicos, provenientes do CPTMS ou APTMS, em suas estruturas. Na Figura 4 está representada a estrutura molecular destes alcóxidos silícicos.

Figura 4 Representação das estruturas dos alcóxidos de silício (A) TEOS (B) CPTMS e (C) APTMS



Fonte: A autora.

De acordo com Benvenuti e colaboradores (2009), o mecanismo das reações de hidrólise e condensação ocorre via substituição nucleofílica bimolecular no átomo metálico. As equações 1 a 3 ilustram possíveis reações envolvidas neste processo, sendo a Equação 1 referente a reação de hidrólise via catálise ácida, e as Equações 2 e 3 referente aos processos de condensação alcoólica e aquosa, respectivamente (BENVENUTTI *et al.*, 2009; YOLDAS, 1980; ZHONG; CLARK, 1993).



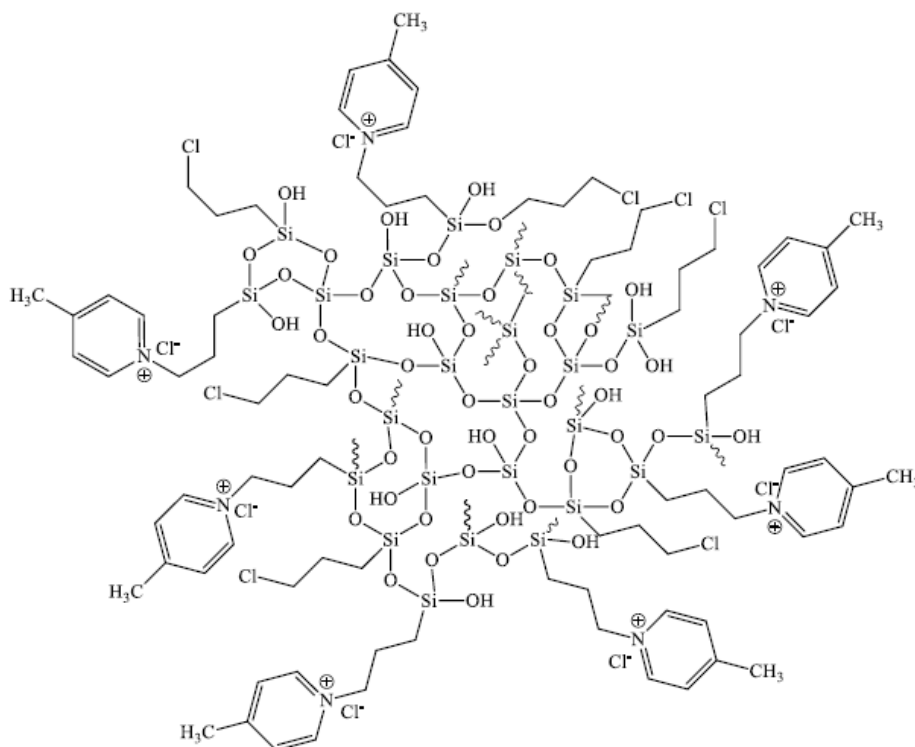
A estrutura dos materiais depende da velocidade das reações de condensação (SAKKA, 2008) e por isso, a escolha do catalisador e sua concentração são agentes de controle sobre suas morfologia. Catalisadores básicos atacam diretamente átomos de silício mais ácidos, de acordo com os conceitos da teoria de ácidos e bases de Lewis, que normalmente estão situados dentro das redes silícicas, ou seja, estão reticulados (Si-O-Si), resultando assim em materiais porosos. Além disso, quando estes catalisadores possuem estrutura química mais volumosa, podem resultar em materiais com poros ainda maiores (SAKKA, 2008). Já catalisadores ácidos atacam átomos de silício mais básicos, que estão predominantemente na superfície da rede (Si-O-R'), resultando em materiais com porosidade menor ou nula (BENVENUTTI *et al.*, 2009; ZHANG, Bei *et al.*, 2015).

Com a intenção de obtenção de materiais porosos, além de catalisadores básicos, há a possibilidade de empregar alguns íons como catalisadores, especificamente o íon fluoreto. Muito é debatido sobre o mecanismo de ação deste íon nestes processos. Uma proposta seria devido à estrutura eletrônica do ânion fluoreto aumentar o número de coordenação do Si acima de quatro, formando um intermediário pentavalente, com densidade eletrônica no átomo de

silício diminuída, devido à alta eletronegatividade do ânion fluoreto ficando, portanto, mais propício para receber um ataque nucleofílico da água (BERNARDS; VAN BOMMEL; JANSEN, 1998). Este infere velocidades muito mais rápidas ao processo de condensação e portanto, obtém-se materiais com poros maiores, devido a uma reorientação estérica das cadeias do siloxano (HUCK-IRIART *et al.*, 2022; SAKKA, 2008). É descrito na literatura que o processo de gelificação do TEOS, por exemplo, pode levar até doze horas para ocorrer com a utilização de HF como catalisador, enquanto que com a utilização de HCl por levar até noventa e duas horas, levando a materiais mesoporosos e microporosos, respectivamente (BENVENUTTI *et al.*, 2009; REALE *et al.*, 2005; SAKKA, 2008).

A ampla funcionalidade destes materiais também se dá por outras duas características que são relacionadas aos grupos orgânicos em suas estruturas: a ionicidade e a solubilidade. Estas podem ser inseridas e controladas sinteticamente a partir de interações ou ligações químicas com espécies de interesse pela sua modificação a partir de reações de substituição, ou por adsorção, por exemplo. Quando submetidas às reações de substituição com aminas terciárias, obtém-se materiais catiônicos, apresentando carga positiva localizada no átomo de nitrogênio e com cloreto como contra íon. Reporta-se na literatura o emprego de silsesquioxanos modificados com grupamentos orgânicos tais como N-metilimidazol (TKACHENKO *et al.*, 2014) 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octano (ARENAS *et al.*, 2008), 4-aminometilpiridina (RIBICKI *et al.*, 2018), 4,4'-bipiridina (FATTORI *et al.*, 2012), 4-(dimetilamina)piridina (WINIARSKI *et al.*, 2020). Destaca-se também silsesquioxanos funcionalizados com 4-metilpiridina (4-Pic) sendo este material denominado cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano (Si-4Pic⁺Cl⁻) (DE BARROS *et al.*, 2021; WINIARSKI *et al.*, 2017). A funcionalização deste silsesquioxano se dá quando o grupo funcional cloropropil do xerogel, proveniente do CPTMS, é submetido a uma reação de substituição nucleofílica com 4-metilpiridina (DE BARROS *et al.*, 2021). A Figura 5 ilustra a estrutura proposta para o material Si-4Pic.

Figura 5 Representação da estrutura do cloreto de 3-*n*-propil(4-metilpiridínio) silsesquioxano (Si-4Pic)



Fonte: A autora.

Já a solubilidade pode ser controlada a partir do tempo em que são submetidos às reações de funcionalização com a amina terciária. De acordo com estudos realizados por nosso grupo de pesquisa nos últimos 7 anos, quanto maior for o tempo de reação de funcionalização dos materiais, mais átomos de carbono *n*-propil serão atacados e consecutivamente mais grupos amina serão incorporadas. Assim a maior quantidade de carga catiônica superficial dos materiais aumentará, portanto, sua solubilidade (WINIARSKI *et al.*, 2020). Enquanto materiais que são submetidos à reação de aminofuncionalização por um tempo menor de síntese, apresentam menor solubilidade em solventes polares convencionais.

O material Si-4Pic⁺Cl⁻ insolúvel em meio aquoso foi aplicado na adsorção de íons metálicos e 4-nitrofenol (DE BARROS *et al.*, 2021; MAGOSSO *et al.*, 2006). Um análogo também foi usado como sorvente para extração de compostos desreguladores endócrinos e sensores eletroquímicos; nestes dois últimos casos foi utilizado o cloreto de 3-*n*-propil(3-metilpiridínio) silsesquioxano (Si-3Pic⁺Cl⁻) (CORAZZA *et al.*, 2017; MAGOSSO *et al.*, 2006; VANONI *et al.*, 2019). O material Si-4Pic⁺Cl⁻ solúvel em meio aquoso foi aplicado como estabilizante de nanopartículas metálicas como ouro, prata e platina e posterior uso como modificadores de eletrodos na determinação de diferentes compostos orgânicos (CROCOMO,

2018; GERENT; SPINELLI, 2017; SANTANA *et al.*, 2017; SILVA *et al.*, 2014; WINIARSKI *et al.*, 2017).

1.1.3 Materiais de titânia/silica e seus híbridos organo-inorgânicos

Como discutido anteriormente, materiais de titânia possuem características interessantes devido às suas propriedades semicondutoras, assim como, materiais de silício fornecem alto grau estabilidade, com possibilidade de reatividade se submetido à funcionalização orgânica. Materiais mistos destes dois óxidos performam em diversas aplicações, pois suas propriedades estruturais e químicas, como a homogeneidade e dispersão das espécies e seus ambientes químicos e as propriedades sinérgicas atribuídas de seus óxidos individuais, ampliam suas possibilidades.

Podem existir, nestes materiais, dois tipos de interações entre as espécies silicatas e titanatas: interações de van der Waals e também ligações químicas covalentes entre átomos de titânio-oxigênio-silício (Ti–O–Si) (GAO, Xingtao; WACHS, 1999). Evidencia-se que a estrutura molecular de materiais de titânia/silica está diretamente ligada à metodologia de síntese empregada e, além disso, estudos comprovam que também as proporções de titânio e silício utilizados modificam significativamente as propriedades resultantes (DAVIS; LIU, 1997; GAO, Xingtao; WACHS, [s. d.]).

Além das ligações Ti–O–Si, podem ser encontradas ligações Si–O–Si e Ti–O–Ti nestes materiais. Isto é influenciado, como dito anteriormente, pela metodologia de síntese e pelas proporções de precursores utilizados. Quando há a formação da ligação Ti–O–Si o átomo de titânio fica coordenado tetraedricamente na estrutura da rede amorfa com silício, entretanto, se não houve homogeneidade na formação da rede pode ocorrer a presença de ilhas de TiO₂ (BAZYARI *et al.*, 2016).

A identificação da presença das referidas “ilhas” é possível pela técnica de difratometria de raios-x. Após o material ser submetido a um processo de calcinação, em temperaturas específicas, haverá a formação das estruturas cristalinas de TiO₂, sendo seus picos bem definidos e identificáveis nos difratogramas. Se não houver a presença destas ilhas, aparecerá somente a presença do halo da estrutura amorfa (BAZYARI *et al.*, 2016; ZHANG, Xin; ZHANG; CHAN, 2005).

Muitas metodologias são descritas e exploradas pela comunidade científica para a síntese de titânia/sílica, tais como adição, impregnação, coprecipitação, método hidrotérmico e método sol-gel (GAIDAU *et al.*, 2017; GAO, Xingtao; WACHS, [s. d.]; HENDRIX *et al.*, 2019; MOROSANOVA, E. I., 2018). Assim como para síntese de TiO_2 , SiO_2 e silsoxanos, materiais destes óxidos combinados $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, também podem ser sintetizados pelo método sol-gel, pelas mesmas vantagens descritas anteriormente (JITTIARPORN *et al.*, 2017; MOROSANOVA, E. I., 2018). Entretanto, óxidos de silício e titânio possuem diferentes velocidades de reações de hidrólise e condensação, devido à diferentes reatividades de seus precursores, e este fato deve ser considerado no desenvolvimento dos processos sintéticos. Assim, se faz necessário um processo de pré-hidrólise do alcóxido de silício, que possui velocidade de hidrólise mais lenta, para garantir que todos, ou que a maior parte dos grupos silícicos estarão hidrolisados quando entrarem em contato com o alcóxido de titânio (INADA; ENOMOTO; HOJO, 2013; RODRÍGUEZ AVENDAÑO *et al.*, 2010). É importante destacar que reações de hetero-condensação possuem velocidades mais rápidas que as de homo condensação; portanto, ligações entre Si-O-Ti tendem a ser formadas mais rapidamente nas reações de formação do xerogel (YOLDAS, 1980).

Catalisadores ácidos são considerados muito promissores para obtenção de ligações Si-O-Ti devido ao mecanismo da reação envolvido, que se dá pelo ataque ácido ao átomo de oxigênio presente no grupo alcóxido. Assim, o processo de policondensação não é influenciado pelas diferenças de nucleofilicidade dos átomos centrais de titânio e silício (GAO, Xingtao; WACHS, [s. d.]; KLEIN; THORIMBERT; MAIER, 1996). Entretanto, a utilização do íon fluoreto leva à formação de porosidade nos materiais devido ao ataque ao átomo de silício, sendo este um recurso favorável para a obtenção de materiais com morfologias diferentes àqueles catalisados por HCl, por exemplo (SAKKA, 2008).

Uma das áreas de aplicação de titânia/sílica é a fotocatalise pois, de acordo com a literatura, materiais Ti/Si apresentam não só as propriedades semi-condutoras da titânia e estabilidade térmica da sílica, mas apresentam também propriedades catalíticas devido aos novos sítios ácidos formados em Ti-O-Si, aos efeitos quânticos e também ao papel da sílica como suporte de cristais de TiO_2 , neste caso preservando suas propriedades catalíticas (GAO, Xingtao; WACHS, [s. d.]).

Estes efeitos conferem aos materiais aplicações para os mais diversos fins, pois a presença dos sítios ácidos favorece a interação com grupos orgânicos, permitindo a imobilização de polímeros ou enzimas na superfície do material (MORAWSKI *et al.*, 2018). Na última década, materiais de sílica-titânia foram aplicados na remediação ambiental como

catalisadores/adsorventes para dessulfurização oxidativa, degradação de acetaldeído e fenóis (BAZYARI *et al.*, 2016; INADA; ENOMOTO; HOJO, 2013; YOHI; WU; KODALI, 2022), como fotoanodos em células solares e sensor óptico (BUTT *et al.*, 2022; LARANJO *et al.*, 2016; MURALI; LEE; BIRNIE, 2013), como fotocatalisador para geração de hidrogênio (NIPHADKAR *et al.*, 2014), adsorvente de cátions metálicos (JAMWAL *et al.*, 2016) e como suporte para sistemas antibacterianos (DEON, M. *et al.*, 2018).

Destaca-se a aplicação destes materiais na fotodegradação de fenóis e seus derivados como o 4-nitrofenol, o 4-clorofenol e o pentaclorofenol (FENG *et al.*, 2015; JORGETTO *et al.*, 2018; MAHY *et al.*, 2019; RASALINGAM *et al.*, 2014) e também, como sensor eletroquímico para determinação simultânea de epinefrina, dopamina e catecol (MORAWSKI *et al.*, 2018). Em 2012 Najafi e colaboradores publicaram a aminofuncionalização de um xerogel de titânia/sílica, utilizando como precursores o TEOT, TEOS e APTMS com aplicação restringiu-se na adsorção de corantes e íons metálicos (MAHMOODI; NAJAFI, 2012; RAJABI *et al.*, 2015). Em 2022 foi publicado outro trabalho com aminofuncionalização de TiO₂ com APTMS aplicado na degradação de azul de metileno (DYMERSKA *et al.*, 2022).

1.2 SENSORES ELETROQUÍMICOS E MONITORAMENTO AMBIENTAL

Tendo os materiais de híbridos de titânia/sílica inúmeras possibilidades de aplicações e considerando uma lacuna na literatura sobre estes como modificadores de sensores eletroanalíticos, decidiu-se investigar e aprofundar sua performance por este viés de aplicação. Outro ponto de motivação para esta escolha vem do fato de que as técnicas eletroanalíticas apresentam condições de análise e respostas muito vantajosas para monitoramento ambiental, sendo esta causa um fator determinante para o desenvolvimento desta tese.

1.2.1 Agrotóxicos e um cenário atual

A difusão da monocultura como projeto colonial agrícola, baseado na exportação de produtos, mão de obra escrava e latifúndios, mudou completamente a forma majoritária de produção de alimentos na região *Pindorama*, também conhecida como Brasil, quando tomamos como ponto de referência àquela que seus povos originários utilizam. Estes povos compreendem que a biodiversidade em um ecossistema proporciona à terra riqueza em

nutrientes necessários para o bom desenvolvimento de suas plantas e vegetais, sendo naturalmente capazes pela manutenção de sua fertilização (MELO, 2018). Em contrapartida, o cultivo consecutivo de apenas uma espécie em uma mesma área leva à grande precarização do solo influenciando diretamente a capacidade nutritiva deste vegetal, sendo necessária a utilização de artifícios para sua recuperação, chamados fertilizantes ou adubos estes podem ser orgânicos (a partir da decomposição de resíduos animais e vegetais) ou sintéticos (FOLHES, 2022).

A monocultura também facilita a difusão de pragas, pois a disponibilidade do alimento potencializa sua reprodução, fazendo com que em poucos dias uma plantação possa ser dizimada, o que traz novamente a necessidade da utilização de ferramentas e artifícios para exterminá-las (LOPES-FERREIRA *et al.*, 2022). Com a difusão deste formato de produção de alimentos e insumos, concomitante à manutenção da exportação como projeto político e econômico do Brasil, as indústrias químicas e farmacêuticas encontram grandes possibilidades de desenvolvimento e expansão de seus negócios, produzindo e comercializando anualmente toneladas de compostos agroquímicos (MOSMANN, MARCELO PRETTO; ALBUQUERQUE, LETÍCIA; BARBIERI, 2019). Chamados também de agrotóxicos, estes são utilizados de forma intensa e difusa por grandes empresas agrárias e agricultores gerando problemas de saúde pública e ambiental a nível mundial (ARDUINI *et al.*, 2017; DORSEY; TCHOUNWOU, 2004; HUANG *et al.*, 2018; LOPES-FERREIRA *et al.*, 2022; MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016; NESAKUMAR *et al.*, 2017; SOUSA, João C.G. *et al.*, 2018).

Os agrotóxicos são classificados pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) em nível de toxicidade sendo:

- Classe I: extremamente tóxico
- Classe II: altamente tóxico
- Classe III: medianamente tóxico
- Classe IV: pouco tóxico
- Classe V: improvável de causar dano agudo
- Não classificado
- Não informado.

Entre os anos de 2016 e 2018, o Ministério da Saúde (Brasil) divulgou o Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos. Inúmeros resultados de pesquisas realizadas aos anos de 2007 a 2014, contendo dados importantes sobre a comercialização de agrotóxicos no Brasil neste período, bem como suas influências na saúde

da população brasileira (MINISTÉRIO DA SAÚDE, 2016; Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos, 2016). No ano de 2021 foi disponibilizado pelo IBAMA o último boletim anual de produção, importação, exportação e vendas de agrotóxicos no Brasil sendo no último ano o total de 686.349,87 tonelada de ingredientes ativos legalmente comercializados (dado atualizado em 15/09/2021). Estes relatórios são divulgados anualmente desde 2009 e elucidam o crescimento de utilização de agrotóxicos no Brasil, microrregiões e estados. Entretanto, o fato de haver inúmeras denúncias e apreensões de toneladas de agrotóxicos ilegais, atesta-se a subnotificação destes dados.

Na Tabela 1 está demonstrado o *ranking* dos 4 agrotóxicos mais comercializados no Brasil no ano de 2014 e no ano de 2020.

Tabela 1 *Ranking* dos quatro agrotóxicos químicos mais comercializados no Brasil em 2014 e 2020.

Classificação	Agrotóxicos	Total	Total
		(toneladas de ingrediente ativo) 2014	(toneladas de ingrediente ativo) 2020
1	Glifosfato e seus sais	194.877,84	246.017,51
2	2,4-D	36.513,55	57.597,57
3	Acefato	26.190,52	29.982,50
4	Mancozebe	-	50.526,87

O aumento expressivo da utilização de agrotóxicos nos últimos 4 anos, também está relacionado a liberação e também a flexibilização das regras de registro destes compostos pelos órgãos responsáveis. No ano de 2012 foram registrados 46 novos agrotóxicos pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA), já no ano de 2021 foram registrados 196 e até setembro de 2022 já foram contabilizados 101 novos registros.

Os três estados que compõem a região sul do Brasil ocupam o terceiro lugar em maior comercialização de agrotóxicos de acordo com IBAMA 2021, sendo 1072,19 toneladas de ingrediente ativo de 2,4-D o segundo agrotóxico mais comercializado no ano de 2020.

Um precursor muito utilizado para a síntese do herbicida 2,4-D (ácido 2,4-dicloroacético) é o 2,4-diclorofenol (2,4-DCP – *do inglês, 2,4-dichlorophenol*). O 2,4-DCP é empregado como intermediário na produção de diversos outros pesticidas, fungicidas e inseticidas, bem como, na produção de produtos da indústria farmacêutica (GONG; LIU; DANG, 2019;

RAMANATHAN *et al.*, 2019). Além disto ele pode ser encontrado no meio ambiente como resíduo industrial e também como produto de degradação de seus insumos de origem, causando um conjunto de impactos prejudiciais ao ambiente e seus sujeitos. Por fim, o composto 2,4-DCP possui alto grau de toxicidade além de estar relacionado à anemia e doenças de pele, com potencial carcinogênico (HUANG *et al.*, 2018; ZHANG, Jin *et al.*, 2013).

Um outro composto fenólico que possui unidades cloradas em sua estrutura com grande problemática no que tange este cenário ambiental é o pentaclorofenol (*PCP – do inglês, pentachlorophenol*). O PCP foi mundialmente utilizado como pesticida na preservação e conservação de madeiras e também foi utilizado em aplicações como herbicida, desinfetante, antisséptico e biocida (CODOGNOTO *et al.*, 2004; FENG *et al.*, 2015; REMES *et al.*, 2012). Este composto orgânico é muito persistente no meio ambiente, tanto em meio aquoso, quanto disperso no solo, além de ser lentamente degradado por organismos vivos (WU, 2009). Estas características levam o PCP a ser considerado um dos poluentes prioritários a nível mundial, sendo classificado como altamente perigoso pela Organização Mundial da Saúde (OMS) (*NOTA TÉCNICA SOBRE A REAVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA D O INGREDIENTE ATIVO PENTACLOROFENOL E SEUS SAIS*, 2006).

A presença de PCP no meio ambiente gera grandes impactos nos ecossistemas bem como à saúde humana, pois quando inalado ou ingerido mesmo em baixas concentrações, pode acelerar a formação de tumores, desregular o sistema endócrino e funções do sistema nervoso central com o desencadeamento de uma série de outras doenças (DOMÉÑO; MUNIZZA; NERÍN, 2005; NESAKUMAR *et al.*, 2017; TCHOUNWOU *et al.*, 2001; XU *et al.*, 2014).

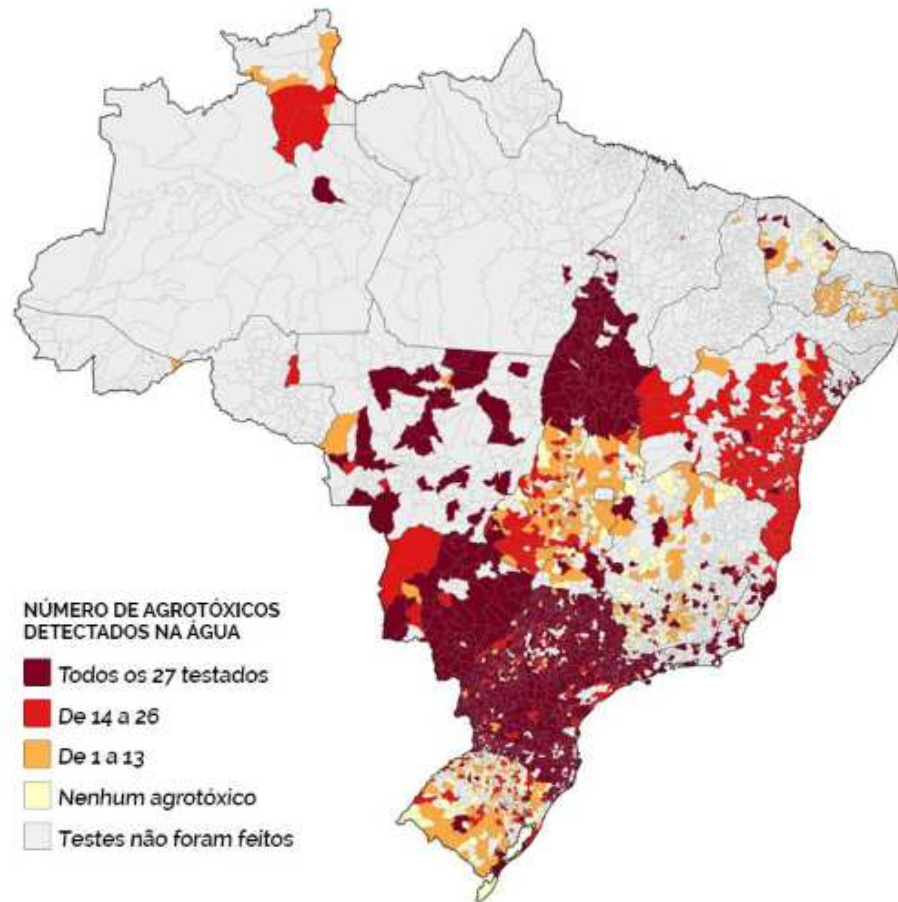
Com o intuito de controlar a utilização destes agrotóxicos no Brasil bem como outras substâncias, diferentes órgãos possuem a responsabilidade de fiscalizar e determinar a regulamentação de cada setor exposto a riscos. Por exemplo, é de responsabilidade da ANVISA a fiscalização da quantidade de agrotóxicos presentes nos alimentos bem como o gerenciamento de produtos controlados no Brasil, assim como é de responsabilidade do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) a regulamentação das condições e padrões de águas de superfície, lençóis freáticos e água para consumo, por exemplo.

A legislação brasileira, via resolução do CONAMA, delimita a concentração máxima permitida em águas para consumo humano, por exemplo, de 2-CP, 2,4-DCP e PCP de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$, $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e $90 \mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente (TIPSAWAT *et al.*, 2018). Entretanto, os órgãos de proteção ambiental dos Estados Unidos estabelecem o limite de concentração de $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$ de PCP e $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de 2,4-DCP em água para consumo (GIMÉNEZ *et al.*, 2003; ZHAN *et al.*,

2019; ZOU *et al.*, 2013). Felizmente, a comunidade científica está desperta para os problemas causados pela presença destes contaminantes no meio ambiente e, por isso, desenvolve constantemente novos métodos para determinação destes compostos em meio aquoso, fornecendo aos órgãos de controle novas ferramentas para quantificação destes contaminantes emergentes (BARICH; CÁNOVAS; DE WAEL, 2022; SINGH; GARG, 2019; YANG, Wan Jun *et al.*, 2021).

Em abril de 2019 uma plataforma eletrônica chamada “Por trás do alimento” foi criada por órgãos de jornalismo e tecnologia, onde dados do Ministério da Saúde e do Sistema de Informação de Vigilância da Qualidade de Água para Consumo Humano (Sisagua) foram organizados e sistematizados para informar a população sobre a incidência de agrotóxicos em águas superficiais em cada cidade brasileira (ZOLFAGHARI, 2016). A Figura 6, ilustra a presença dos agrotóxicos em cidades brasileiras.

Figura 6 Ilustração do mapa do Brasil e a incidência da presença de agrotóxicos em água potável em cidades brasileiras de 2014 a 2017.



Fonte: Sistema de informação de vigilância e qualidade da água para consumo humano (Sisagua).

Posteriormente, o Ministério Público do Estado de Santa Catarina convocou uma equipe técnica para fazer análises químicas de águas de abastecimento público de cem municípios de Santa Catarina. Os resultados referentes ao ano de 2018, concluíram que dos cem municípios vinte e dois apresentaram resultados positivos à presença de agrotóxicos sendo que em muitos deles, houve a detecção de dois ou mais agrotóxicos simultaneamente, inclusive o 2,4-D. Também foram encontrados pelo menos sete agrotóxicos proibidos pela União Europeia sendo dois deles encontrados em água obtida a partir de manancial subterrâneo.

Tais resultados reforçam a necessidade de ampliar os estudos sobre a influência destes agrotóxicos e a saúde da população e também desenvolver novos métodos para o monitoramento destes mananciais e águas de abastecimento.

1.2.2 Determinação de compostos clorofenólicos por técnicas eletroanalíticas

Os derivados fenólicos são usualmente quantificados por técnicas de separação e espectroscópicas (GAO, Fangfang *et al.*, 2018; LIANG *et al.*, 2017; VILLAR-NAVARRO *et al.*, 2012). No entanto, a presença dos grupos fenólicos (–OH) nestes compostos confere a eles uma característica eletroativa, pela possibilidade de oxidação destes grupos –OH a partir da aplicação de uma varredura de potenciais. Considerando sua característica eletroativa, técnicas eletroanalíticas se tornam atrativas devido ao baixo custo, simplicidade, rapidez nas análises, alta sensibilidade, baixa geração de resíduos e portabilidade dos equipamentos (VANONI *et al.*, 2019).

A investigação de processos redox é possível pelo emprego de superfícies eletródicas. Eletrodos convencionais consistem em um material condutor, como o eletrodo de ouro, ou um material semicondutor, como os eletrodos de pasta de carbono e os eletrodos de carbono vítreo. Para um aumento da sensibilidade explora-se a potencialidade de modificar quimicamente a superfície de eletrodos. Eventualmente, o processo de transferência de elétrons também pode ser favorecido em relação ao eletrodo não modificado (DURST, 1997; SHARMA *et al.*, 2018).

A exemplificar, eletrodos de pasta de carbono (CPE – do inglês, *carbon paste electrode*) podem ser modificados a partir da mistura do agente modificador com o substrato; neste caso, o mais empregado é o grafite em pó, por suas características condutoras e por ser um material de baixo custo. A construção de um CPE consiste na mistura física do grafite em pó, o agente modificante e um aglutinante para preencher os interstícios entre as partículas de grafite, este que geralmente consiste em um óleo orgânico quimicamente inerte e imiscível com a solução do analito (KELLEY, 1999).

As propriedades semicondutoras de materiais de titânia/silica permitem que estes materiais sejam explorados na aplicação como modificadores de sensores. Além disso, a presença de poros e sítios com maior reatividade química e condutibilidade, possibilitam utilizar estes materiais como suporte de enzimas ou macromoléculas capazes de aumentar a sensibilidade em medidas eletroanalíticas (ERK, 2022; LARANJO *et al.*, 2019; SALTUK *et al.*, 2022).

Complexos ftalocianínicos, ou ftalocianinas (Pcs, do inglês *phthalocyanines*) são macrociclos aromáticos que podem complexar uma série de centros metálicos como: Co, Ni, Cu, Ru, Fe, por exemplo. Em geral, Pcs apresentam grande insolubilidade em solventes polares devido ao sistema hidrofóbico de seu macrociclo. Entretanto, estes complexos podem ser

submetidos às modificações com grupamentos periféricos ao macrociclo, redistribuindo e balanceando cargas eletrônicas e consecutivamente modificando a polaridade, solubilidade, força iônica e comportamento em diferentes pHs em solução (DEMIR; SILAH; USLU, 2020). Ftalocianinas tetrassulfonadas, quando são adicionados grupamentos sulfônicos aniônicos, exemplificam este sistema e além de apresentarem novas propriedades físicas e químicas também possuem caráter catalítico, oxidativo, fotovoltaico etc (DEMIR; SILAH; USLU, 2020; SOUSA, Monialine *et al.*, 2021). A modificação de sensores eletroquímicos com ftalocianinas tetrassulfonadas com diferentes centro metálicos foi estudada a partir da ancoragem dos complexos em materiais de silício com excelentes melhoras nas respostas eletroanalíticas (ARGUELLO *et al.*, 2008; VANONI *et al.*, 2019; WINIARSKI *et al.*, 2020).

Assim materiais de híbridos de titânia/sílica serão sintetizados, caracterizados e aplicados na construção de eletrodos quimicamente modificados para o estudo e possível desenvolvimento de novos métodos eletroanalíticos para determinação de compostos organoclorados através de técnicas voltamétricas.

CAPÍTULO II

Objetivos

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar novos xerogéis a base de titânia/sílica em diferentes proporções, explorar as potencialidades em relação às suas funcionalidades químicas e físicas na determinação eletroanalítica de organoclorados em amostras ambientais.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar novos xerogéis de titânia/sílica pelo método sol-gel variando as proporções dos precursores e submeter parte destes materiais às reações de funcionalização com o grupo 4-metilpiridina;
- Ancorar o complexo tetrassufoftalocianina de cobalto (II) na superfície do SiTi30-4Pic;
- Caracterizar todos os materiais sintetizados por técnicas espectroscópicas como Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês – *Fourier transform infrared spectroscopy*), DRS, NMR ¹³C e ²⁹Si e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS, do inglês – *X-ray photoelectron spectroscopy*);
- Caracterizar o perfil morfológico e estrutural dos materiais via microscopia eletrônica de varredura (SEM – do inglês, *scanning electron microscopy*), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDX, do inglês – *energy-dispersive X-ray spectroscopy*), isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio, análise elementar CHN, cromatografia de íons e análise termogravimétrica;
- Construir eletrodos de pasta de carbono modificados com os novos materiais e caracterizá-los por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês – *electrochemical impedance spectroscopy*);
- Estudar o comportamento eletroquímico dos analitos 2,4-diclorofenol e pentaclorofenol sob a superfície dos respectivos eletrodos por voltametria cíclica (CV, do inglês – *cyclic voltammetry*) escolher o eletrodo de trabalho e otimizar os parâmetros experimentais como pH, eletrólito suporte e técnica voltamétrica, para determinação do analito utilizando o eletrodo escolhido;
- Construir curvas de calibração para determinar os analitos em amostras de água de rio de Urubici, e de lagoa de Florianópolis.

CAPÍTULO III

*Sínteses e caracterizações
de xerogéis de titânia/sílica*

3.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento deste capítulo estão apresentados no Quadro 1. As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura, obtida a partir de um sistema Milli-Q (Millipore, EUA) com resistividade de 18,2 MΩ cm.

Quadro 1 Listagem e características dos reagentes utilizados.

Reagentes e Solventes	Fórmula	Procedência	Pureza
(3-cloropropil)trimetoxissilano	Cl(CH ₂) ₃ Si(OCH ₃) ₃	Sigma-Aldrich	≥ 97,0%
Ácido fluorídrico P.A.	HF	Dinâmica	48-51%*
Álcool etílico absoluto P.A.	C ₂ H ₅ OH	Vetec	≥99,5%
Isopropóxido de titânio (IV)	C ₁₂ H ₂₈ O ₄ Ti	Sigma-Aldrich	97%

*Teor dissolvido em água

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Síntese dos xerogéis amorfos

As sínteses dos xerogéis TiO₂ e TiSi foram realizadas em duas etapas. A primeira consistiu na síntese de um xerogel de titânia e a segunda consistiu na síntese dos xerogéis de titânia/sílica com diferentes proporções de TiSi (90:10, 80:20 e 70:30). A metodologia de síntese utilizada baseia-se na descrita por Deon *et al.* 2018 (DEON, M. *et al.*, 2018), seguida a rigor para a síntese do xerogel TiO₂ e com alterações no precursor silícico e suas quantidades para os xerogéis de óxidos mistos.

A síntese do xerogel de titânia foi realizada pela adição, a um béquer de plástico de 50 mL, contendo 13,0 mL de isopropóxido de titânio e 10,0 mL de etanol, sendo a mistura mantida sob agitação magnética por 30 minutos em temperatura ambiente. Posteriormente, foram adicionados 1,1 mL de uma solução contendo 0,1 mL de HF em 4,0 mL de etanol e mantido sob agitação por mais 15 minutos. O conteúdo do béquer foi submetido sob repouso para gelificação e evaporação do solvente durante quinze dias. O produto final obtido, após maceração, resultou em um pó fino de TiO₂.

As sínteses propostas para os novos xerogéis de titânia/sílica foram realizadas com base na mesma metodologia, entretanto alterações foram realizadas com o intuito de inserir uma matriz silsesquioxano como estrutura silícica do material a partir da utilização do precursor

CPTMS, metodologia inédita a ser explorada. Da mesma forma, em béqueres de plástico quantidades de CPTMS foram adicionados em 10,0 mL de etanol, descritos na Tabela 2. A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 30 minutos em temperatura ambiente. Posteriormente, o isopropóxido de titânio foi lentamente adicionado juntamente com 1,1 mL de uma solução contendo 0,1 mL de HF em 2,0 mL de etanol, mantido sob agitação por mais 15 minutos. O conteúdo do béquer ficou em repouso para gelificação e evaporação do solvente durante quinze dias. Como produto deste processo obteve-se xerogéis que foram macerados resultando em pós finos. Na Tabela 2 encontram-se as proporções dos precursores de titânio e silício para todos os xerogéis sintetizados.

Tabela 2 Listagem das proporções de reagentes utilizados para síntese de todos os materiais

Reagentes/Xerogéis	TiO ₂	Ti (90%)	Ti (80%)	Ti (70%)
		Si (10%)	Si (20%)	Si (30%)
CPTMS (mL)	--	1,1	2,8	4,3
TiPOT (mL)	13,0	13,0	11,3	10,0
HF (mL)	0,1	0,1	0,1	0,1
Etanol (mL)	11,0	11,0	11,0	11,0

Por fim, com o objetivo de uniformizar o tamanho das partículas, os quatro xerogéis foram submetidos a processos de peneiração em peneiras de 40 e 260 mesh.

3.2.2 Caracterizações dos xerogéis amorfos

As caracterizações estruturais e morfológicas de todos xerogéis obtidos foram realizadas a partir da investigação de propriedades físicas e químicas por diferentes técnicas.

Espectros na região do infravermelho foram obtidos com o intuito de avaliar a presença dos modos vibracionais característicos da sílica e da titânia, utilizando um espectrofotômetro da marca Perkin Elmer Spectrum 100, na região de 4000 a 400 cm⁻¹ no modo ATR (do inglês, *attenuated total reflectance*)

Com o intuito de investigar os diferentes ambientes de silício e carbono presentes nos materiais, análises de NMR de ²⁹Si e ¹³C no estado sólido foram realizadas em parceria com o

Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Foi utilizado um espectrômetro de ressonância magnética nuclear da marca Bruker modelo Avance III com técnica de polarização cruzada com rotação em torno do ângulo mágico CP/MAS acoplada (CP/MAS, do inglês, *cross polarization magic angle spinning*) e frequência de rotação de 8000 Hz. Para obter os espectros de silício, o tempo de contato e o intervalo de pulso aplicados foram de 2 ms e 6 s, respectivamente, e para os espectros de carbono 10 ms e 2 s.

Medidas de espectroscopia de reflectância difusa (DRS, do inglês, *diffuse reflectance spectroscopy*) foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis (PerkinElmer, LAMBDA 750) em modo de reflectância de 800 a 200 cm^{-1} . As amostras foram preparadas a partir da mistura de 1% de massa dos xerogéis com 99% de KBr maceradas e então prensadas em um pastilhador, sendo uma pastilha de KBr utilizada como branco. A função Kubelka-Munk foi aplicada para o tratamento dos dados obtidos por esta técnica.

Para verificar as novas ligações formadas após a formação dos materiais foram realizadas análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou XPS (do inglês, *X-ray photoelectron spectroscopy*), utilizando um analisador de energia eletrônica hemisférica PREVAC EA15 com detector de placa multicanal 2D e fonte de raios-X Al-K α (fonte PREVAC de ânodo duplo XR-40B, energia de excitação 1486,60 eV). A pressão de base do sistema foi de 9×10^{-9} Pa e a energia de passagem foi definida como 200 eV (etapa de varredura igual a 0,9 eV) ou 100 eV (etapa de varredura igual a 0,05 eV) para obtenção de espectros de alta resolução. A escala de energia de ligação foi calibrada em relação ao componente C-C dos espectros de C1s (284,8 eV). Os espectros registrados foram analisados com o software CASA XPS[®].

Medidas de espectroscopia de reflectância difusa (DRS, do inglês, *Diffuse reflectance spectroscopy*) foram realizadas em um espectrofotômetro UV-Vis (PerkinElmer, LAMBDA 750) em modo de reflectância de 8000 a 200 cm^{-1} . As amostras foram preparadas a partir da mistura de 1% de massa dos xerogéis com 99% de KBr e então aplicadas em um pastilhador, sendo uma pastilha de KBr utilizada como branco. A função Kubelka-Mink foi aplicada para o tratamento dos dados obtidos por esta técnica.

Análises de raios x em pó foram realizadas para verificação da rede amorfa dos xerogéis utilizando um difratômetro (X'Pert, Philips) com scan de 0,038/s e fonte de radiação de Cu K α .

Análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho TGA-50 (Shimadzu), aquecendo-as de 10 °C até 1000 °C sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL min^{-1} , com o intuito de avaliar a estabilidade térmica dos materiais.

A morfologia e composição química dos xerogéis foram avaliadas por diferentes técnicas. Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram obtidas em um microscópio eletrônico JSM-6390 (JEOL), empregando-se 15 kV, com um aumento variando de 100 a 1000 vezes acoplado com análise elementar por espectroscopia de raios X por dispersão em energia.

Por fim, a área específica e porosidade dos materiais foram investigadas via isotermas de adsorção e dessorção de N₂ realizadas em um equipamento Quantachrome Instruments – Autosorb-1 com tratamento térmico a 140 °C por 12 horas. Por fim, as curvas de distribuição de tamanho de poros foram determinadas pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) e a área superficial específica por BET (Brunauer, Emmett e Teller).

3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.3.1 Síntese dos xerogéis amorfos

Foram sintetizados quatro xerogéis de titânia sílica com diferentes proporções de TiSi (90:10, 80:20 e 70:30) seguindo a metodologia descrita no item 3.2.1, sendo eles denominados como TiO₂, TiSi10, TiSi20 e TiSi30, respectivamente para 0, 10, 20 e 30 % de Si. As sínteses de todos os xerogéis foram realizadas em duplicata, pois o processo de gelificação dos materiais é muito sensível às condições de umidade e temperatura, considerando alterações que possam ocorrer nos quinze dias de evaporação do solvente. Essa escolha também é justificada pelo fato de que a utilização de menores volumes de reagentes garante uma melhor reprodutibilidade da formação da rede de Ti/Si e bem como o processo de gelificação.

Durante a síntese dos xerogéis, em todos os casos, foi observada a formação de um precipitado e sua subsequente solubilização após a adição do TIPOT na solução pré-hidrolisada de CPTMS. Ao mesmo tempo, observou-se um aumento na temperatura do sistema, indicando a ocorrência do processo de condensação dos materiais, que é fortemente exotérmico, em concordância com Yoldas (YOLDAS, 1980). Isso pode ser justificado devido à alta reatividade do precursor TIPOT, à formação de suas espécies hidrolisadas e à ocorrência das reações de condensação entre si e/ou com o precursor silícico.

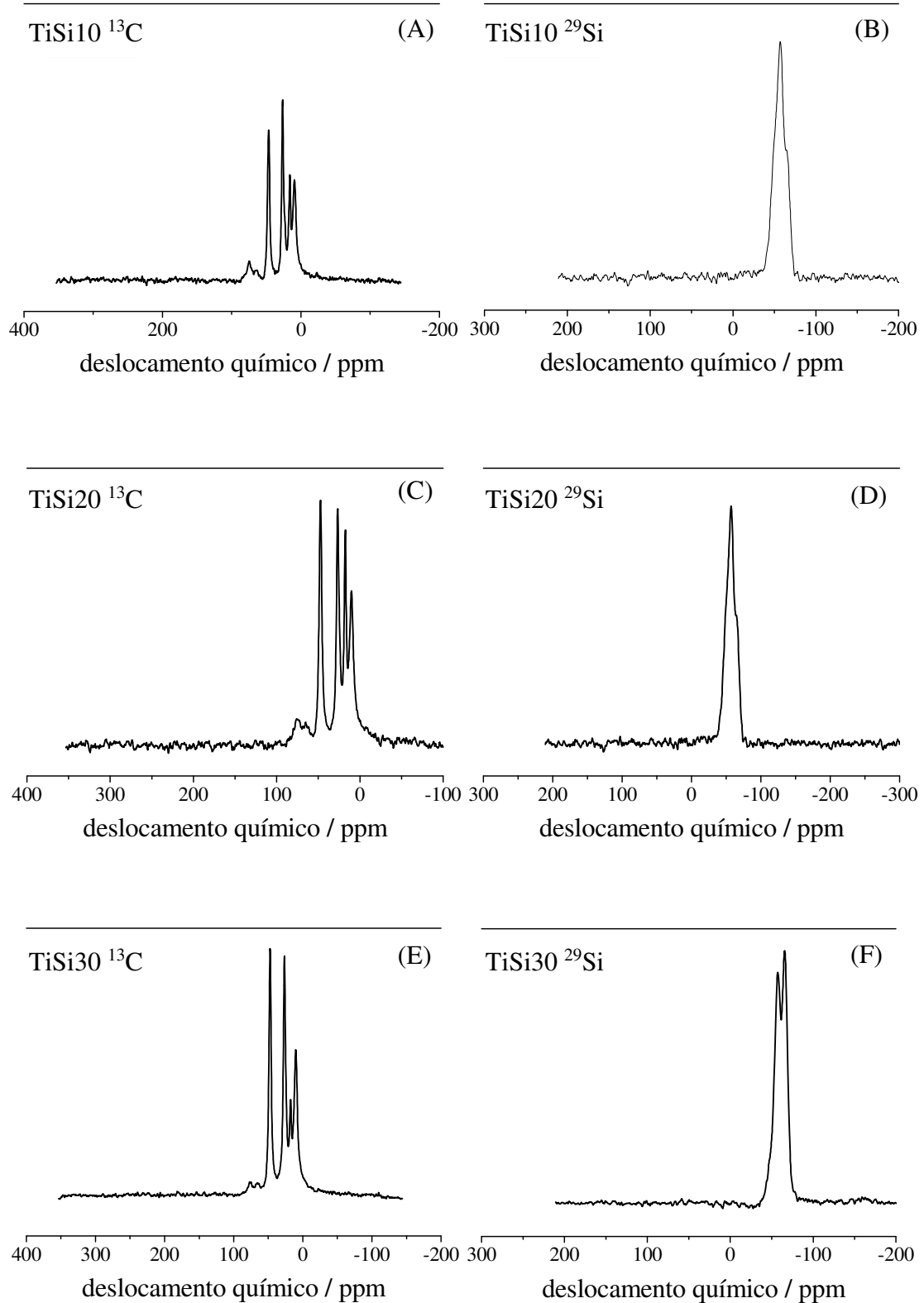
Após os quinze dias de repouso, os materiais estavam totalmente secos e quebradiços sendo que, com o aumento da quantidade de silício, observou-se pouco mais de brilho e característica vítrea. Todos os materiais apresentaram coloração semelhante e foram

submetidos a um processo de maceração e posterior lavagem com água e etanol e submetidos à secagem em estufa a temperatura de 120 °C.

3.3.2 Caracterização dos xerogéis amorfos

Na Figura 7 estão apresentados os espectros de NMR de ^{13}C e ^{29}Si para os xerogéis sintetizados. Foram identificados os dois ambientes de silício presentes nos xerogéis e ambos apresentam, sem modificação significativa, sinais referentes as unidades T^2 e T^3 de silício. As unidades T^2 são relacionadas às ligações bifuncionais, onde um átomo de silício está ligado a um átomo de carbono, uma hidroxila e as outras duas ligações com a matriz $\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_2\text{OH}$. Os materiais também apresentam unidades T^3 que são relativas à ambientes trifuncionais, ou seja, um átomo de silício está ligado a um átomo de carbono e outras três ligações com oxigênios da matriz ($\text{C-SiO}_{1,5}$) (KOVALCHUK *et al.*, 2006; PAULO WINIARSKI *et al.*, 2020). Os ambientes de carbono dos xerogéis também foram avaliados, sendo os sinais referente aos grupos $-\text{CH}_2$ das cadeias *n*-propil em ~10 ppm e ~26 ppm, os sinais em ~47 ppm referentes ao C-Cl e também sinais referentes aos carbonos C- H_3 dos precursores em ~17 ppm (MAGOSSO *et al.*, 2006; YANG, Jane Jie; EL-NAHHAL; MACIEL, 1996). Por fim, apresentados nas regiões ~26 ppm e ~75 ppm estão os carbonos C-O e CH_3 , do TIPOT que também não sofreram reações de hidrólise e condensação (JOSEPHSOHN *et al.*, 2001). Todas as atribuições estão apresentadas na Tabela 3.

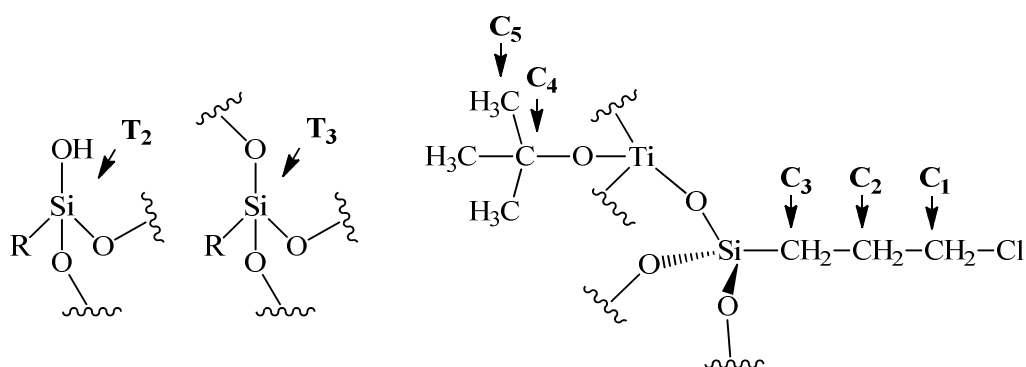
Figura 7: Espectros de NMR de ^{29}Si e ^{13}C de estado sólido para xerogel (A) e (B) TiSi10 (C) e (D) TiSi20 e (E) e (F) TiSi30. A frequência de rotação para a atribuição das bandas foi de 8.000 Hz. O tempo de contato foi de 10 ms e 2 ms para e o intervalo de pulso aplicado foi de 2 e 6 s para silício e carbono respectivamente.



Fonte: A autora

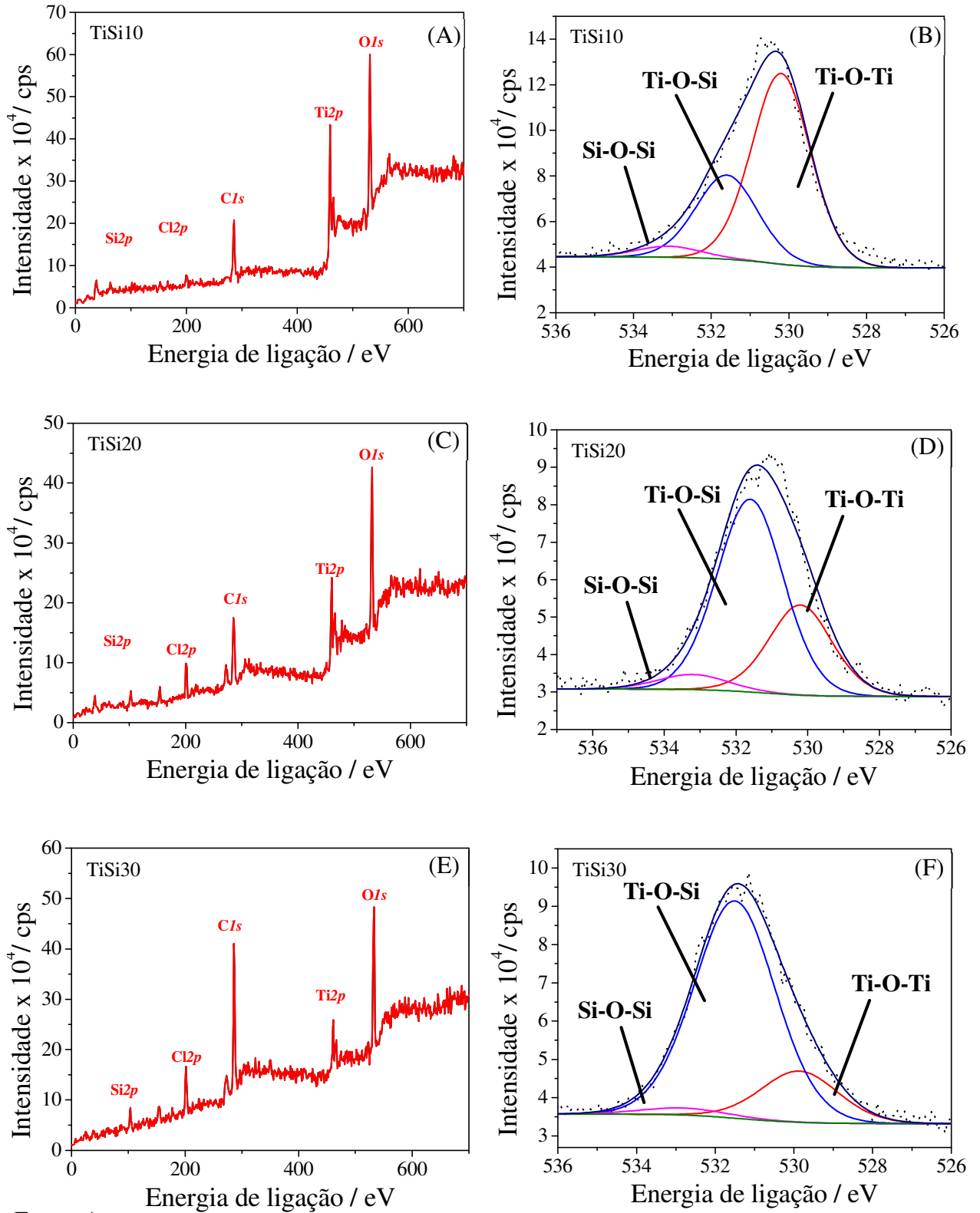
Tabela 3 Atribuições ^{29}Si e ^{13}C encontradas via ressonância magnética nuclear para os xerogéis amorfos.

		TiSi10	TiSi20	TiSi30
Atribuições		Deslocamento	Deslocamento	Deslocamento
		ppm	ppm	ppm
^{29}Si	T^2	- 57,96	- 56,96	- 57,52
	T^3	- 65,26	- 65,26	- 65,51
^{13}C	$\text{C}_1 \rightarrow \text{CH}_2\text{-Cl}$	46,64	47,38	47,38
	$\text{C}_2 \rightarrow \text{CH}_2$	26,25	26,74	26,50
	$\text{C}_3 \rightarrow \text{CH}_2$	9,74	10,23	9,98
	$\text{C}_4 \rightarrow \text{C-O}$	75,06	75,54	77,0
	$\text{C}_5 \rightarrow \text{CH}_3$	16,05	17,51	17,75



Para aprofundar a investigação das estruturas obtidas para os xerogéis de titânia-sílica, os materiais foram submetidos às análises de XPS com foco inicialmente na região $\text{O}1s$ dos espectros, que estão apresentados na Figura 8.

Figura 8 Espectros de XPS e da região O1s das amostras (A) e (B) TiSi10 (C) e (D) TiSi20 e (E) e (F) TiSi30

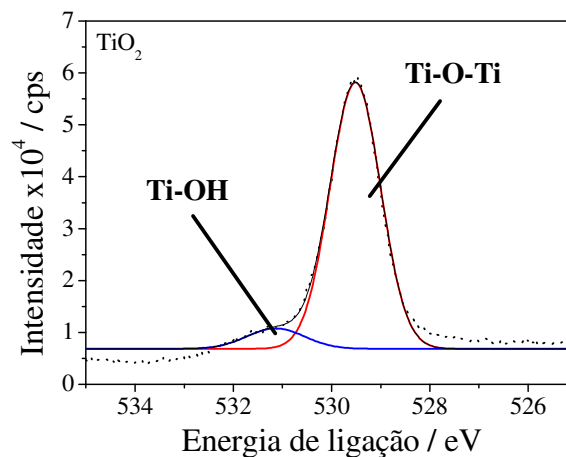


Fonte: A autora.

Nos três materiais, há a presença de três componentes centrados em valores de energias de ligações de: ~530,1 eV (pico I) relacionados a átomos de oxigênio em estruturas de titânia; 531,6 eV (pico II) relacionados a átomos de oxigênios em estruturas de titânia-sílica e/ou espécies de Ti-OH e, por fim, 533,1 eV (pico III) relacionados à átomos de oxigênio em estruturas de sílica (LIN; WANG; JIN, 2002).

O aumento da proporção dos precursores de silício nas estruturas dos xerogéis acarreta um aumento gradual de intensidade do pico II, assim como acarreta uma diminuição dos picos I e III, ou seja, à medida que se aumenta a proporção de silício nos xerogéis, há uma diminuição na predominância de ligações, principalmente Ti-O-Ti na superfície dos xerogéis. Entretanto, os picos II, apresentam comportamento inverso, aumentam com o aumento da proporção de precursor silícico. Como brevemente mencionado no parágrafo acima, sinais de fotoemissão *O1s* de espécies Ti-OH aparecem nesta mesma faixa de energia de ligação (531 eV), assim há a possibilidade destes sinais não serem exclusivamente de ligações Ti-O-Si. Esta incerteza é também confirmada pelo aparecimento de um pequeno ombro, na mesma região, quando se analisa o espectro de TiO₂, na Figura 9. Entretanto, assume-se a baixa contribuição neste sinal, não prejudicando a interpretação dos dados (CALVO *et al.*, 2022).

Figura 9: Espectros de XPS da região *O1s* da amostra TiO₂

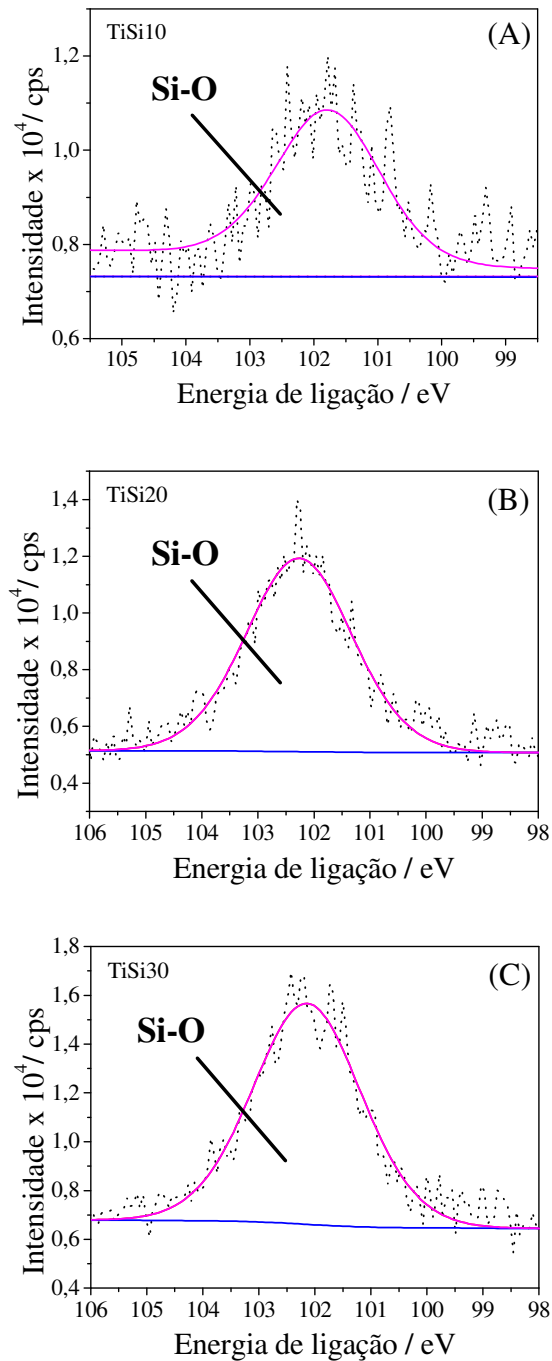


Fonte: A autora.

Visando verificar a existência das ligações Si-O-Ti nos xerogéis sintetizados, foram analisados os espectros de XPS na região de energia do Si2*p*, como podem ser vistos na Figura 10. De acordo com a literatura, a energia de ligação de silícios ligados a oxigênios em sílicas apresenta sinal em ~104,0 eV, sendo, portanto, este sinal referente a ligações Si-O-Si. Quando estes átomos de oxigênio estão ligados a um ou mais átomos de titânio, há um deslocamento ou

o aparecimento de um sinal, de energia menor, em aproximadamente 102,2 eV (INGEMAR ODENBRAND *et al.*, 1990; IWAMOTO; IWAMOTO; INOUE, 2005). Isso se dá, pois, quando se compara a carga nuclear efetiva dos átomos de silício em Si-O-Si e em Si-O-Ti, percebe-se que o fato do Si ser mais eletronegativo faz com que aumente a densidade eletrônica no silício, aumentando a blindagem de seus elétrons e consecutivamente diminuindo a carga nuclear efetiva que atua sobre estes elétrons, aumentando a energia desta ligação, novamente, em comparação à ligação Si-O-Ti (IWAMOTO; IWAMOTO; INOUE, 2005).

Figura 10: Espectros de XPS da região Si2p para os materiais TiSi10, TiSi20 e TiSi30



Fonte: A autora.

Desta maneira, pela análise dos espectros na região de energia atribuída ao Si2p, pode-se confirmar a presença de ligações Si-O-Ti interfaciais nos três materiais sintetizados que podem ter sido formadas durante os processos de hidrólise e condensação na síntese sol-gel estabelecida. Essas ligações conferem ao material propriedades interessantes, uma vez que se

pode ter sítios ácidos do titânio que podem proporcionar maior funcionalidade ao material final de interesse.

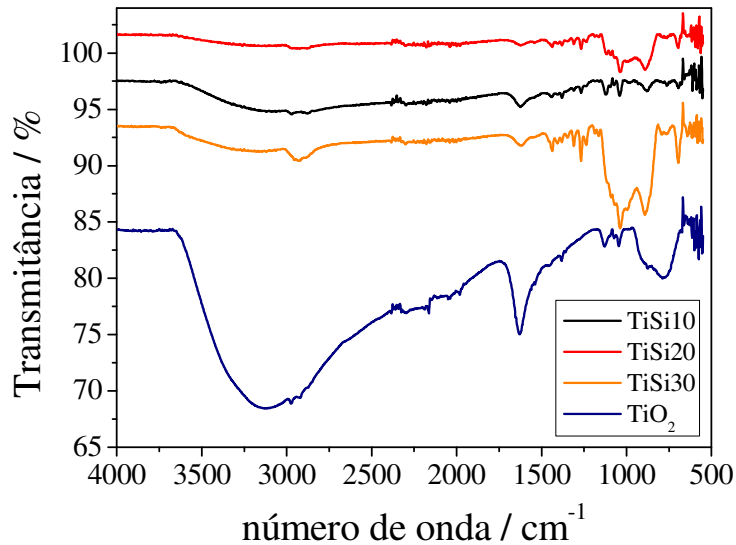
Também por XPS foram analisadas as porcentagens de Ti, Si e C presentes na superfície dos materiais, sumarizadas na Tabela 4. Percebe-se uma diminuição de aproximadamente 1,9% de titânio a medida que aumenta a quantidade de silício nos materiais. Percebe-se grande semelhança na porcentagem de silício nos materiais TiSi20 e TiSi30, mesmo com 10% de diferença em suas proporções, tal semelhança pode ser justificada pelo impedimento estérico dos grupamentos cloro-propiril presentes nas superfícies e também a possibilidade da presença destes grupos em regiões de poros mais internos dos materiais, não respondendo à análise de XPS.

Tabela 4 Porcentagens de Ti, Si e C obtidas pela análise superficial de XPS.

Amostra	O1s (eV)	Si2p (eV)	Ti2p _{3/2} (eV)	Ti2p _{1/2} (eV)	Ti%	Si%	C%
TiO ₂	529,5 (Pico I)	-	458,3	464,0	-	-	-
	531,2 (Pico II)						
TiSi10	530,2 (Pico I)	102,0	458,7	464,0	13,6	3,9	37,1
	531,6 (Pico II)						
	533,0 (Pico III)						
TiSi20	530,1(Pico I)	102,5	458,8	464,5	7,9	10,4	40,0
	531,6 (Pico II)						
	533,1 (Pico III)						
TiSi30	529,8 (Pico I)	102,1	458,8	465,0	4,3	10,7	49,4
	531,5 (Pico II)						
	532,8 (Pico III)						

Para a verificação dos grupamentos funcionais presentes nos materiais sintetizados, fez-se análises de espectroscopia na região do infravermelho, que foram obtidos no modo de refletância difusa. Na Figura 11 são apresentados os espectros obtidos para os xerogéis TiO₂, TiSi10, TiSi20 e TiSi30.

Figura 11: Espectros de infravermelho para os xerogéis TiO₂, TiSi10, TiSi20 e TiSi30 obtidos no modo de refletância total atenuada

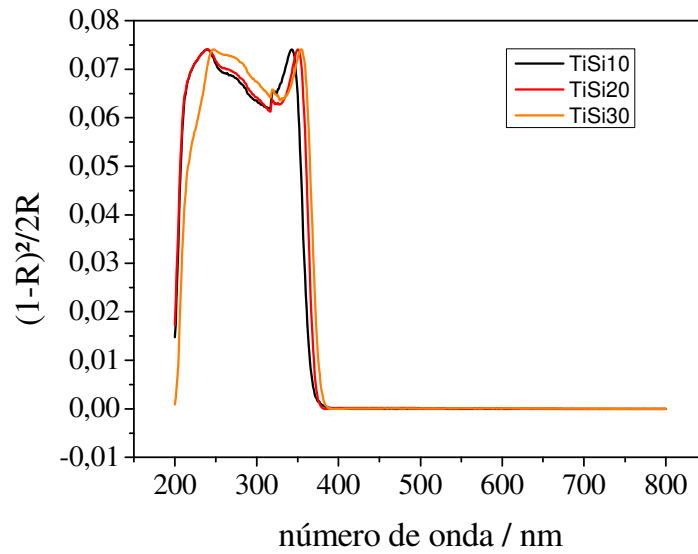


Fonte: A autora.

Dois principais bandas foram observadas nos espectros obtidos para o material TiO₂, que são atribuídas aos estiramentos das ligações Ti-O-Ti em 1130 cm⁻¹ e outra em 1628 cm⁻¹ referente à ligação Ti-OH (BAZYARI *et al.*, 2016; BRIGANTE; SCHULZ, 2011; JAMWAL *et al.*, 2016). Nos xerogéis sintetizados na presença dos grupamentos silícicos em diferentes proporções, pelo menos quatro novas bandas são observadas, sendo elas referentes ao estiramento da ligação C-Cl na região de 695 cm⁻¹ a 702 cm⁻¹, ao estiramento simétrico da ligação C_{sp}³-H 2932 cm⁻¹ a 2973 cm⁻¹ presente nos grupamentos *n*-propil do CPTMS, ao estiramento da ligação Ti-O-Si em 880 cm⁻¹ a 915 cm⁻¹ e também bandas na região de 1186 cm⁻¹ a 1238 cm⁻¹ que podem estar relacionadas ao estiramento assimétrico das ligações Si-O-Si (BAZYARI *et al.*, 2016; PRADO *et al.*, 2004).

Os espectros na região ultravioleta apresentam bandas características de materiais de titânia. As bandas em aproximadamente 208 nm são referentes à átomos de titânio tetraedricamente coordenados e o ombro, em aproximadamente 230 nm, se refere aos que estão octaedricamente coordenados com moléculas de água, comportamento comum em géis ou materiais porosos (Beghi *et al.*, 1992). Além disso, a banda em 350 nm, característica de materiais de Ti-Si amorfos, desloca conforme se aumenta a quantidade de silício nos materiais observa-se um para regiões do azul, comportamento também já verificado em outros trabalhos na literatura (Beghi *et al.*, 1992; Liu *et al.*, 1994)

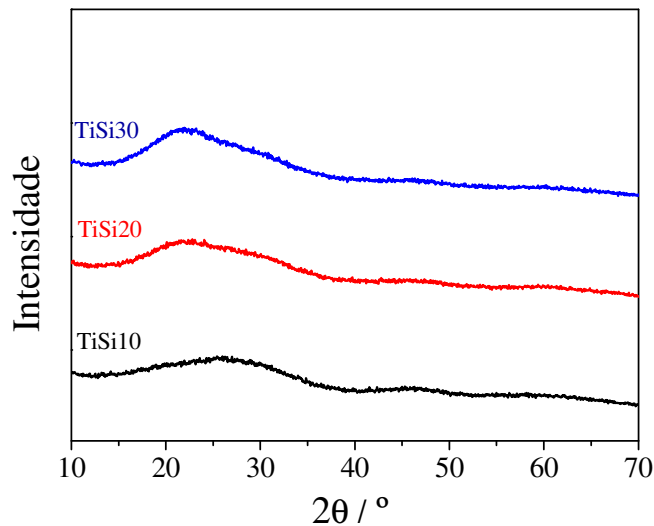
Figura 12 Espectros de DRS para os xerogéis TiSi10, TiSi20 e TiSi30



Fonte: A autora.

Análises de difratometria de raios X permitiram a avaliação das estruturas dos xerogéis de TiSi. Os difratogramas apresentados na Figura 13 demonstram a presença característica do halo amorfo de estruturas de sílica (2θ) em aproximadamente 20° (LIU *et al.*, 2021) e que, a intensidade deste pico aumenta com o aumento da quantidade de silício presente nos materiais.

Figura 13 Difratogramas em pó dos xerogéis TiSi10, TiSi20 e TiSi30



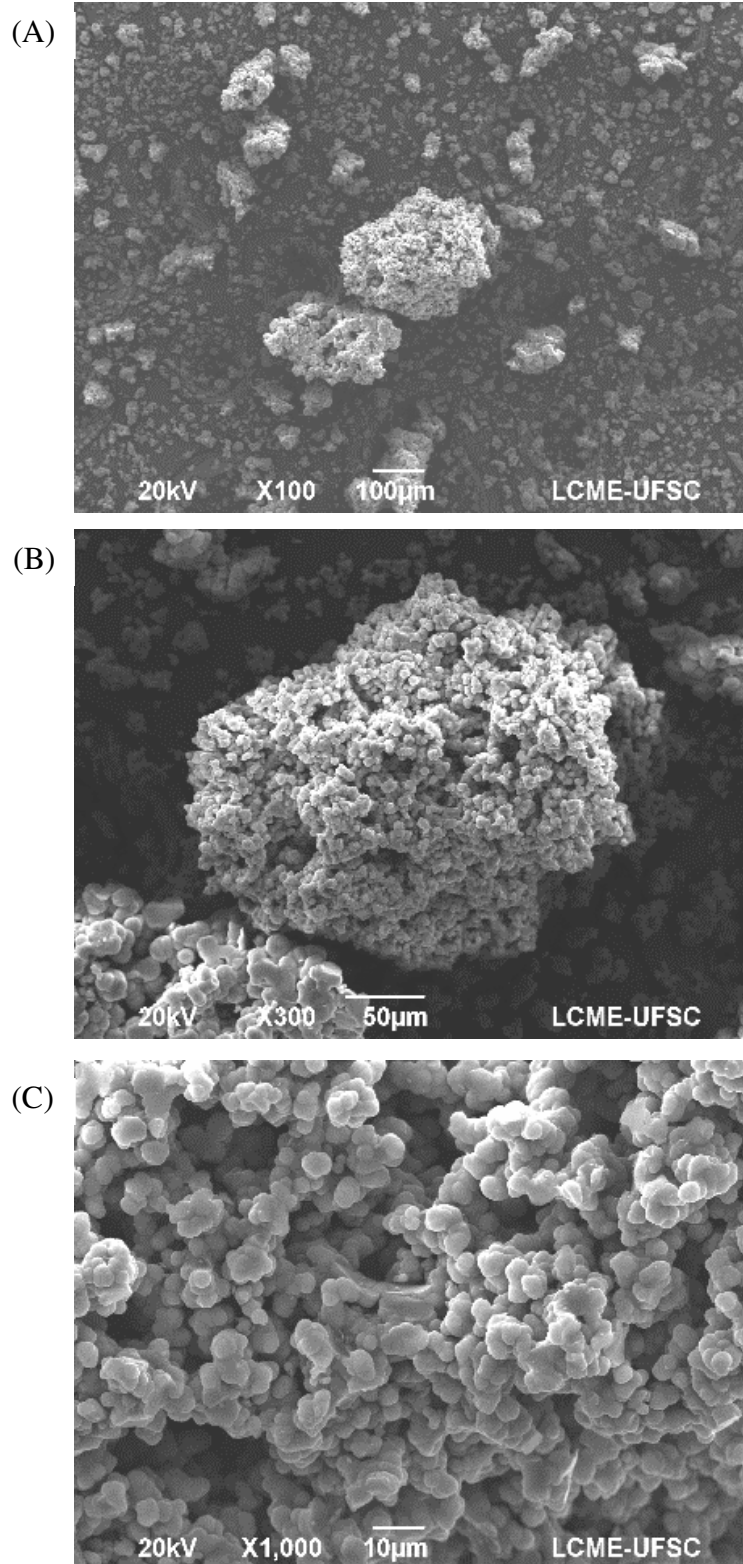
Fonte: A autora.

Conclui-se, portanto, que os três xerogéis apresentam estruturas predominantemente amorfas, sem alteração significativa em sua organização estrutural mesmo com as diferentes proporções de titânio e silício.

A morfologia dos materiais foi avaliada a partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com aproximação de 100, 300 e 1000 vezes.

Na Figura 14, estão apresentadas as micrografias obtidas para o material TiO_2 onde podem ser observadas microesferas características do óxido de titânio, sem a presença aparente de poros (YAHAYA; ABDULLAH; MOHAMAD, 2015).

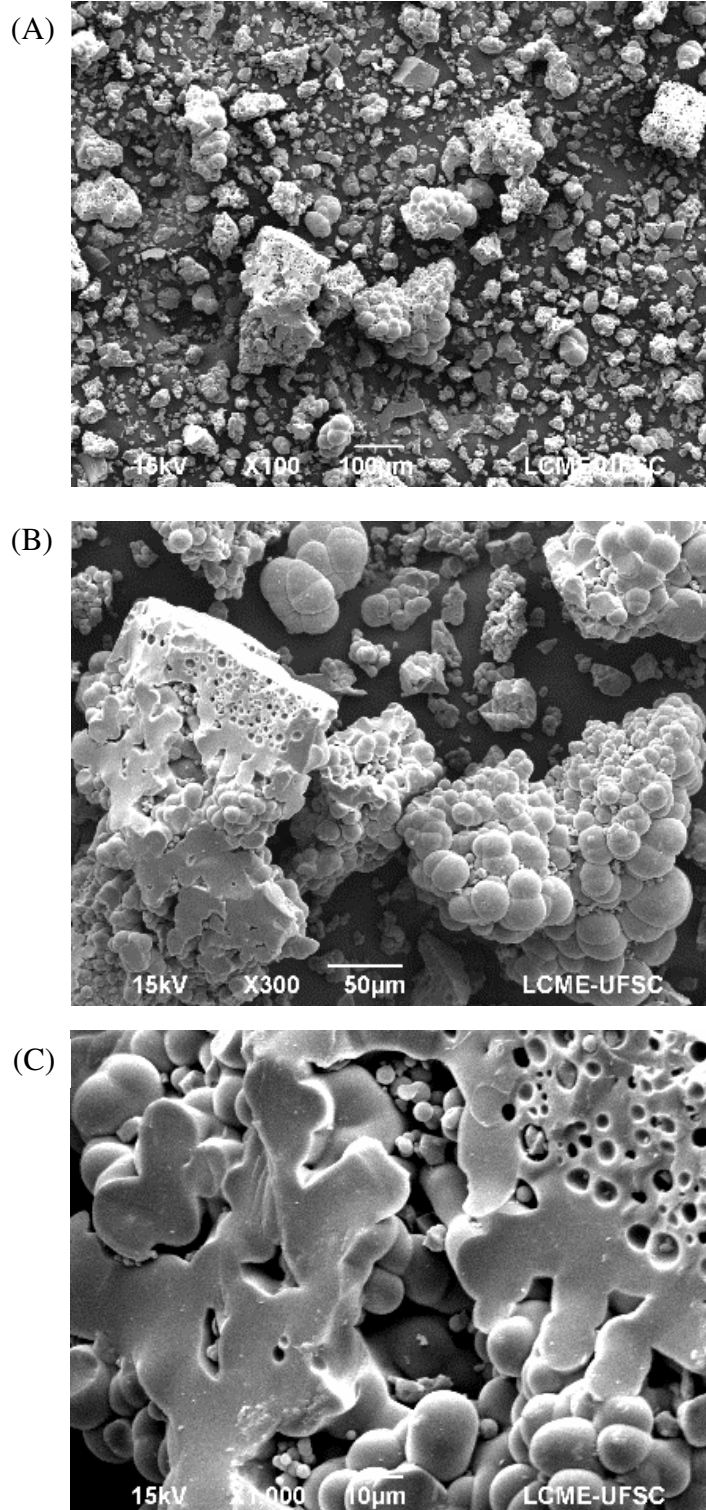
Figura 14 Imagens obtidas por SEM do xerogel TiO_2 com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes



Fonte: A autora.

Diferentemente do TiO_2 , os materiais que possuem silício em suas composições apresentam morfologia mais rugosa, além de poros e cavidades em suas superfícies. A Figura 15 apresenta as imagens obtidas para o xerogel TiSi10 , em que se percebe essa característica de maior rugosidade e cavidades pouco ordenadas. A presença dos poros aparentes na estrutura dos xerogéis está diretamente relacionada ao catalisador íon fluoreto, que ataca o silício reticulado (BERNARDS; VAN BOMMEL; JANSEN, 1998; MORAWSKI *et al.*, 2021). Destaca-se ainda porções de aglomerados esféricos, com morfologia muito semelhante à do material TiO_2 , sendo um indicativo da formação das já descritas “ilhas” de titânia.

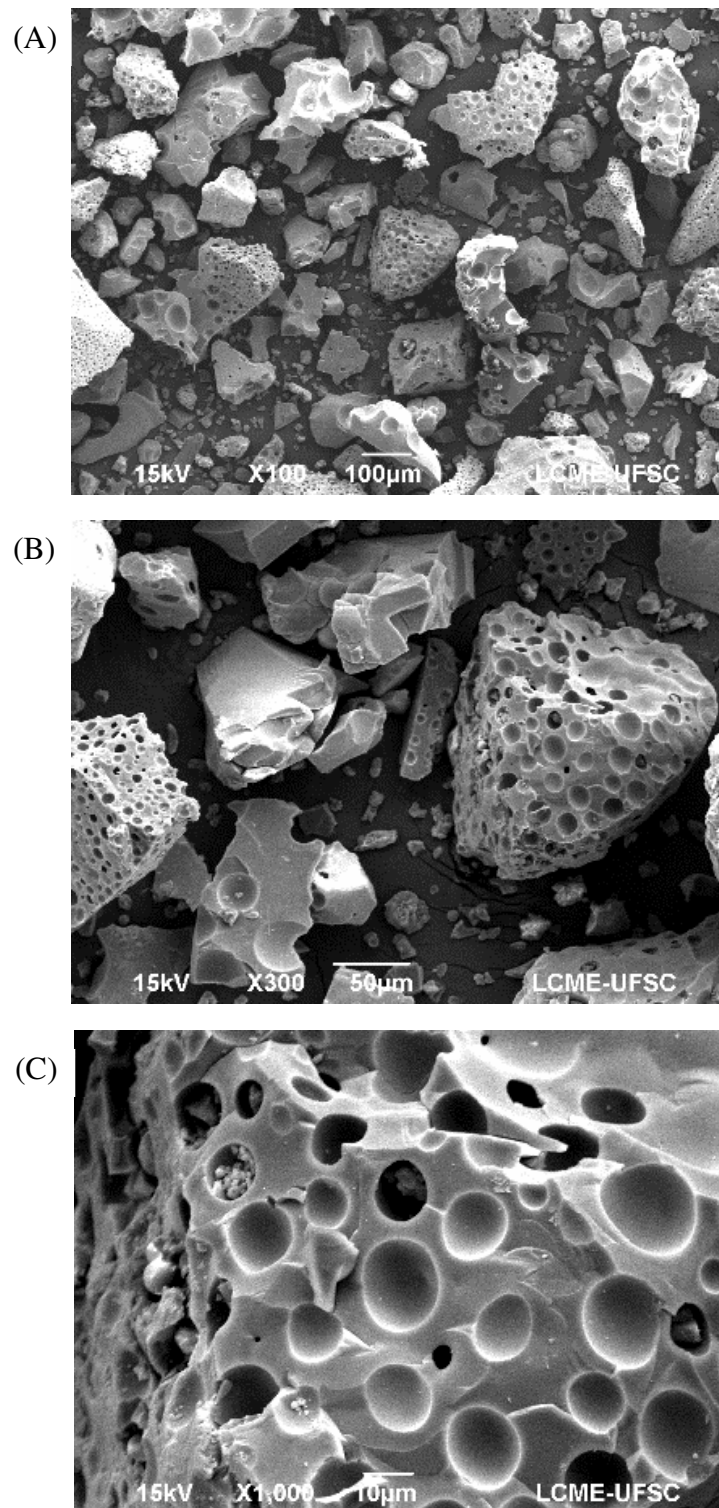
Figura 15 Imagens obtidas por SEM do xerogel TiSi10 com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes



Fonte: A autora.

Enquanto TiSi10 ainda apresenta aglomerados esféricos e características próximas a materiais de TiO_2 , o xerogel TiSi20 apresenta macroporos organizados e com certa regularidade, alteração significativa na morfologia dos materiais. Este resultado demonstra a influência da presença das estruturas silícicas na morfologia como já verificado para outros materiais de titânia/silica (MORAWSKI *et al.*, 2021). A Figura 16 apresenta as imagens obtidas para o xerogel TiSi20.

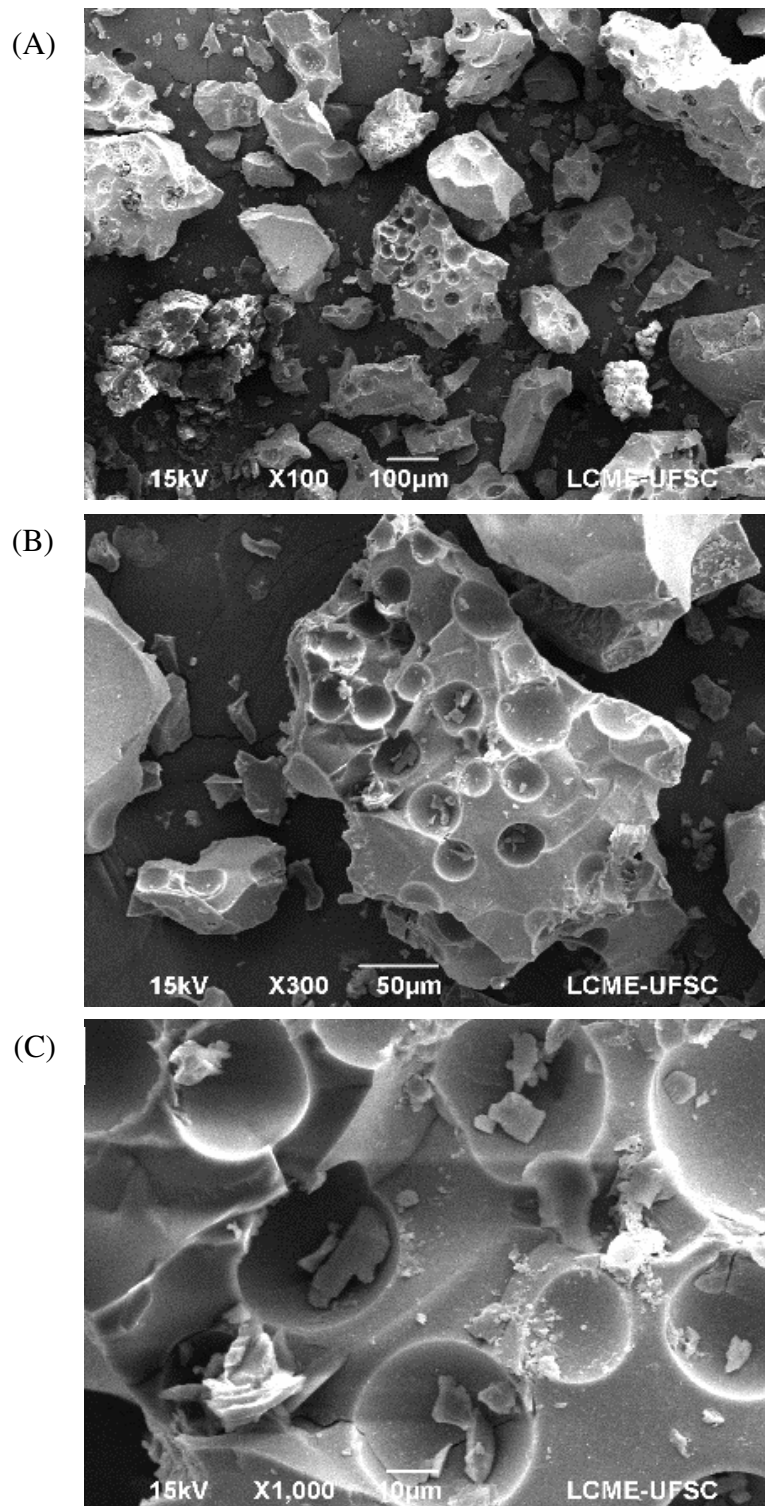
Figura 16 Imagens obtidas por SEM do xerogel TiSi20 com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes



Fonte: A autora.

Assim como no material TiSi20 o TiSi30 apresenta macroporos, entretanto estes aparentam ser menos regulares do que o anterior. Também se percebe maiores porções de superfícies lisas, características de materiais de silício. A Figura 17 estão as micrografias obtidas para o xerogel TiSi30, que demonstraram morfologia semelhante ao TiSi20.

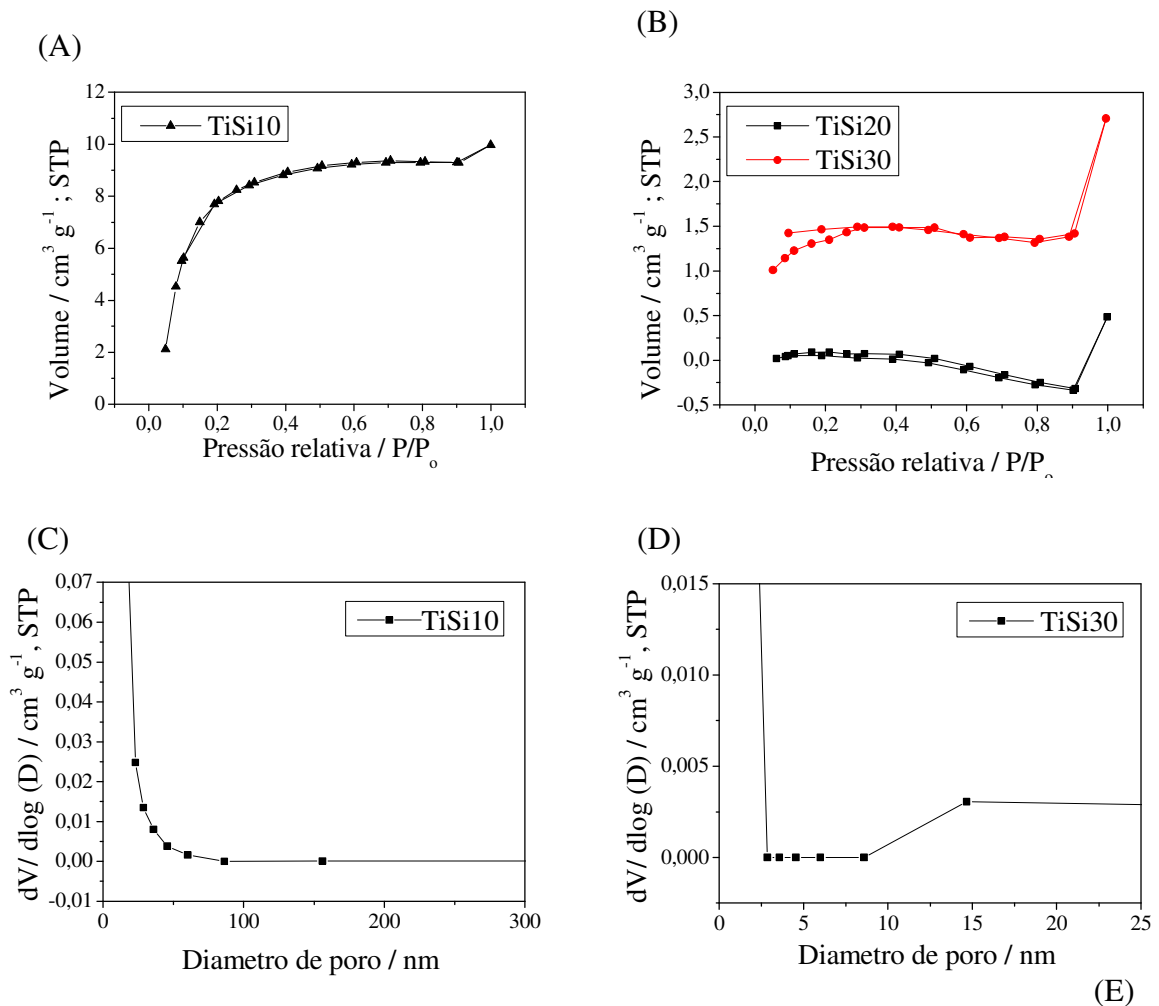
Figura 17 Imagens obtidas por SEM do xerogel TiSi30 com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes



Fonte: A autora.

As micrografias apresentam os poros com tamanhos macroscópicos, entretanto a utilização formação de poros menores não pode ser avaliada por esta técnica e sabe-se que o tamanho de poros em materiais de silício e titânio que foram sintetizados na presença HF costumam apresentar poros na faixa de 2 a 30 nm (GADALLA; YUN, 1992; HE *et al.*, 2006a). Assim, análises das características texturais dos xerogéis foram realizadas através de isotermas de adsorção e dessorção de N₂. Na Figura 18 estão apresentadas as isotermas e as respectivas curvas de distribuição de poros obtidas para os três xerogéis.

Figura 18 Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio e respectivas curvas de distribuição de tamanho de poros para (A) e (C) TiSi10; (B) TiSi20 e TiSi30 e (D) TiSi30.



Fonte: A autora.

Assim como nas micrografias, observa-se perfis de isotermas diferentes para o material TiSi10 em relação a TiSi20 e TiSi30. O primeiro apresenta isoterma uniforme com regiões bem definidas para materiais microporosos, esta característica também resulta em um material com

área superficial alta, como apresentado na Tabela 5. Também se percebe na Figura 18 (C) a curva de distribuição a formação de maior população de microporos.

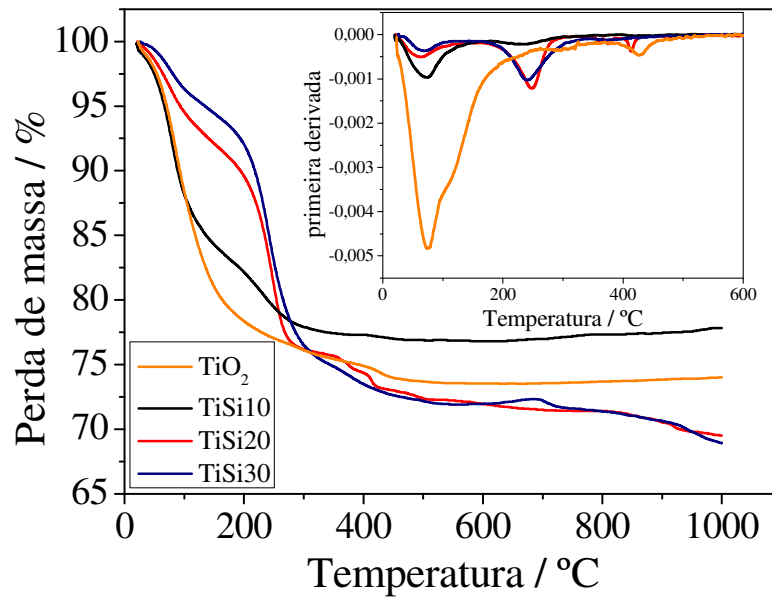
Já os dois outros materiais exibem leve aumento em valores de $0,1 P/P_0$ indicando a presença de microporos, bem como um aumento acentuado no volume adsorvido em valores acima de $0,9 P/P_0$ indicando a presença de mesoporos na região de 15 nm confirmado pela Figura 18 (D) para o material TiSi30 (HE *et al.*, 2006b). Isso pode ser relacionado a maior reatividade do CPTMS e também o impedimento estérico pelos grupos *n*-propil, comparado ao TEOS outro precursor silícico impedindo a formação de poros menores. A presença de macro poros diminui a área superficial dos materiais, por isto percebe-se uma diminuição desta para TiSi20 e TiSi30, sendo o aumento da área no TiSi30 relacionada a presença destes mesoporos.

Tabela 5 Atribuição das áreas superficiais para os materiais TiSi10, TiSi20 e TiSi30

Material	Área superficial (m ² g ⁻¹)
TiSi10	215,00
TiSi20	0,40
TiSi30	4,70

Finalizando as caracterizações dos xerogéis, foram realizadas as análises termogravimétricas na faixa de 20 °C a 1000 °C. A Figura 19 apresenta as respectivas curvas termogravimétricas e primeira derivada. A curva obtida para o xerogel de TiO₂ apresenta uma perda de massa na faixa de 42 °C a 192 °C relacionada à perda de água e etanol adsorvidos na superfície do material, enquanto a perda de massa observada na região de 396 °C a 458 °C está relacionada a dehidroxilação dos grupos Ti-OH. As curvas obtidas para os xerogéis TiSi apresentam perdas de água nas faixas de 40 °C a 120 °C. Na faixa de 200 °C a 300 °C estão as perdas em massa dos grupamentos *n*-propil provenientes do CPTMS. As faixas entre 357 °C a 473 °C podem ser relacionadas à dehidroxilação dos grupamentos Ti-OH e Si-OH (DE BARROS *et al.*, 2021; MORAWSKI *et al.*, 2018).

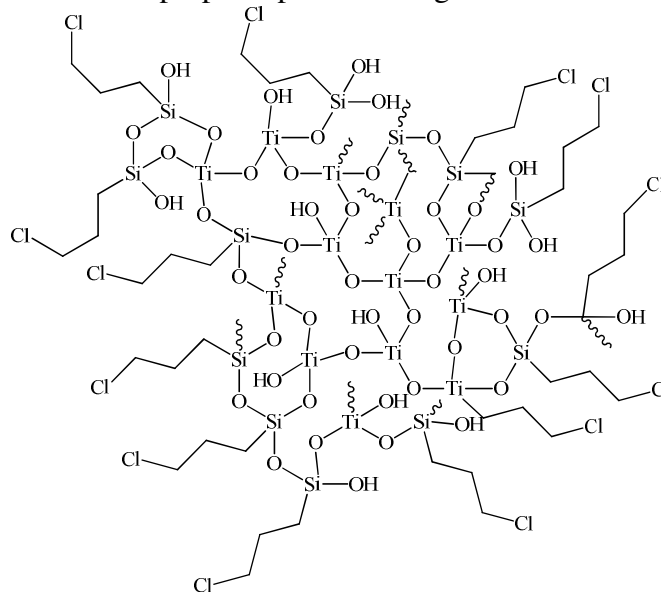
Figura 19: Curvas termogravimétricas dos xerogéis TiO_2 , TiSi10 , TiSi20 e TiSi30



Fonte: A autora.

Dessa maneira, com todas as caracterizações propostas no trabalho, tem-se que esses materiais, inéditos na literatura a partir da utilização de CPTMS como precursor, possuem uma estrutura desordenada, mista e que as diferentes proporções do precursor silícico fazem com que os mesmos sejam representados pela estrutura genérica apresentada na Figura 20.

Figura 20: Esquema da estrutura proposta para os xerogéis de TiSi .



Fonte: A autora.

CAPÍTULO IV

Funcionalizações e caracterizações dos xerogéis amorfos de titânia/sílica com 4-metilpiridina e ftalocianina tetrassulfonada de cobalto (II).

4.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Quadro 2 Listagem e características dos reagentes utilizados.

Reagentes e Solventes	Fórmula	Procedência	Pureza
4-metilpiridina	C ₅ H ₄ NCH ₃	Sigma-Aldrich	98,0%
Álcool etílico absoluto P.A.	C ₂ H ₅ OH	Vetec	≥99,5%
Bicarbonato de sódio	NaHCO ₃	Merck	
Carbonato de sódio	Na ₂ CO ₃	CRQ	
Tolueno P.A.	C ₆ H ₅ CH ₃	Across Organics	99,8%

4.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.2.1 Funcionalização dos xerogéis de titânia/sílica amorfos com 4-metilpiridina

A segunda etapa de síntese consistiu na funcionalização de todos os xerogéis, individualmente, com o grupo orgânico 4-metilpiridina, de acordo com a metodologia descrita em Magosso et al. (MAGOSSO *et al.*, 2006). As reações foram realizadas em balões de fundo redondo onde foram adicionados 6,0 g dos xerogéis individualmente, 12,0 mL de 4-metilpiridina e 30,0 mL de tolueno. Sendo o meio reacional mantido por 3 horas sob agitação magnética constante e a temperatura mantida na faixa de 100 a 110 °C. O produto da reação foi centrifugado e filtrado. A parcela líquida descartada e a sólida lavada com etanol, para que o excesso de 4-metilpiridina restante nos materiais modificados fossem retirados. Por fim, os materiais foram submetidos a secagem em estufa a temperatura de 60 °C. Os materiais funcionalizados foram identificados como: TiSi10-4Pic, TiSi20-4Pic e TiSi30-4Pic.

4.2.2 Ancoragem dos complexos tetrasulfoftalocianina de cobalto (II)

Com o intuito de investigar as propriedades adquiridas pelos materiais funcionalizados, o material TiSi30-4Pic foi utilizado como suporte para ancoragem do complexo tetra-sulfoftalocianina de cobalto (II). O processo de ancoragem foi realizado adicionando 3,00 g deste suporte a uma solução aquosa de 620,0 mg L⁻¹ de CoTsPc mantidos em agitação por 4 h. O material resultante foi filtrado e lavado com aproximadamente 200 mL de água por três vezes, para remoção dos complexos não adsorvidos e secos em temperatura ambiente. O material foi nomeado como TiSi4Pic^{+Cl}⁻/CoTsPc.

4.2.3 Caracterização dos materiais funcionalizados com 4-metilpiridina

Todos os equipamentos e metodologias para a caracterização dos materiais funcionalizados via ATR-FTIR, NMR ^{13}C e ^{29}Si , DRS, XPS, DRX e isotermas de adsorção e dessorção de N_2 foram idênticos aos descritos na secção 3.2.2.

Análises elementares para determinação das quantidades de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN/O) foram realizadas com o intuito de avaliar as quantidades de grupos *n*-propil quantidade de grupamentos piridínicos incorporados nos materiais, em um analisador CHNS/O (PerkinElmer, modelo 2400 Série II).

A verificação da capacidade de troca iônica dos materiais funcionalizados foi quantificada por cromatografia iônica de cloretos, em um cromatógrafo iônico modelo 761 Compact IC (Metrohm, Suíça) equipado com coluna cromatográfica modelo Metrosep A Supp 5 – 150/4,0 mm (Metrohm) com fase estacionária composta por álcool polivinílico com grupos de amônia quaternária (NR_4^+) e pré-coluna modelo Metrosep A Supp 4/5 Guard (Metrohm), detector de condutividade e um sistema de supressão química. Como eluente (fase móvel) foi utilizado uma solução composta por Na_2CO_3 3,2 mmol L^{-1} e NaHCO_3 1,0 mmol L^{-1} . Durante as análises foi utilizado um fluxo do eluente de 0,7 mL min^{-1} e volume de injeção de 20 μL .

As amostras sólidas foram pesadas diretamente em tubos tipo falcon de 15 mL e adicionadas 10 mL de água ultrapura. Para facilitar extração dos íons cloreto, as amostras foram homogeneizadas em vórtex e submetidas a ação do ultrassom por 30 minutos a temperatura de 70 °C. Posteriormente, as soluções foram centrifugadas e filtradas um filtro de seringa de 0,22 μm . Então, as amostras foram diluídas adequadamente e as determinações realizadas em cromatógrafo iônico. A curva de calibração foi preparada com soluções padrão Cl^- contendo oito níveis de concentração na faixa entre 0,1 a 10 mg L^{-1} .

4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os xerogéis TiSi10, TiSi20 e TiSi30 foram submetidos às reações de funcionalização com o grupo orgânico 4-Pic, seguindo o procedimento metodológico descrito no item 4.2.1. Os materiais apresentaram coloração amarelo claro após a reação de funcionalização; tal coloração permaneceu após o processo de lavagem em água e etanol.

Para identificar se a reação de modificação da superfície ocorreu e para propor a forma em que ocorreu, estes foram submetidos a análises por diferentes técnicas, além de explorar as propriedades físico-químicas resultantes destes materiais. Dessa forma, o primeiro caminho para investigação de tais estruturas se dá pela presença ou não destes átomos via análise elementar CHN. Observa-se pelos dados apresentados na Tabela 6, o aparecimento do elemento nitrogênio em todos os materiais submetidos as reações com 4-Pic, sendo este o primeiro indicativo de que as reações foram bem sucedidas. Inicialmente, propõe-se duas vias de ancoragem deste ligante: complexação via sítios ácidos de titânia com os pares de elétrons presentes nos nitrogênios piridínicos, ou via substituição no átomo de carbono ligado ao cloro presente na estrutura dos xerogéis. Por esta segunda hipótese os átomos de cloro substituídos pela 4-Pic, agora como cloretos, atuam como contra-íons das cargas positivas resultantes dos grupos orgânicos 4-Pic. Assim, pode-se quantificar estes cloretos via titulação potenciométrica ou via cromatografia de íons cloreto, sendo esta última a técnica escolhida para esta verificação, sendo os resultados apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 Análise elementar CHN/S e análise de cloretos através da cromatografia de íons para os xerogéis e para os materiais após a funcionalização com 4-Pic.

Material	C mmol g ⁻¹	H mmol g ⁻¹	N mmol g ⁻¹	Cl mmol g ⁻¹
TiO ₂	1,50	22,60	-	-
TiSi10	5,40	30,70	-	-
			0,70	
TiSi10-4Pic	7,20	27,10		0,69
TiSi20	11,30	35,50	-	-
TiSi20-4Pic	1,20	33,30	0,90	0,97
TiSi30	12,70	36,00	-	-
TiSi30-4Pic	16,2	36,4	1,20	1,20

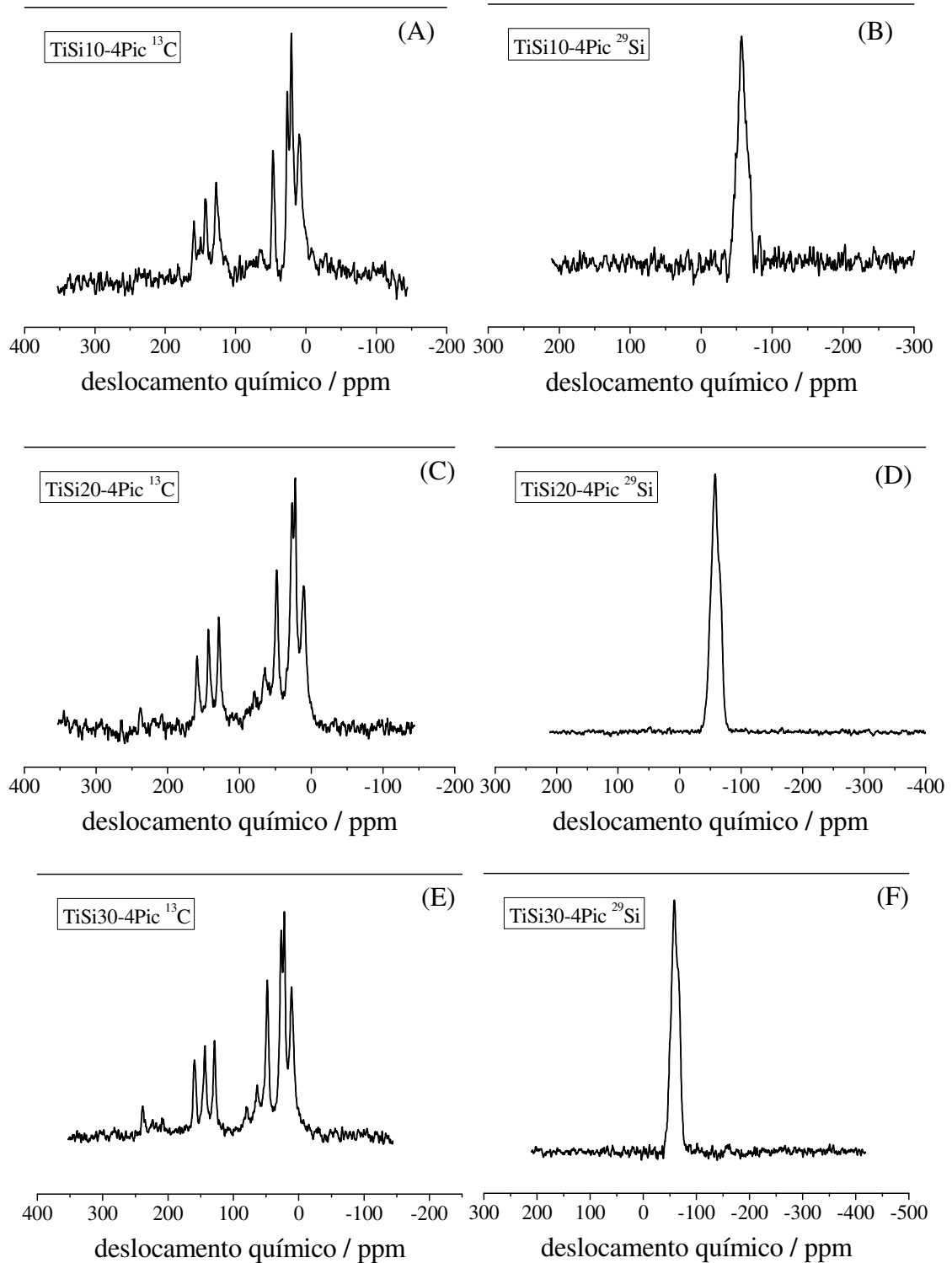
Os resultados demonstram, quantitativamente, que a proporção átomos de nitrogênio presentes nos materiais aumenta com o aumento da proporção silícica nos xerogéis, devido à

maior a quantidade CPTMS utilizada e a respectiva quantidade de carbonos ligados aos átomos de cloro passíveis de substituição. Também pode ser afirmado, em decorrência dos resultados da cromatografia de íons cloreto, que todas as unidades de 4-Pic ancoradas nos xerogéis foram via substituição no carbono ligado ao cloro, pois as quantidades de íons cloreto convergiram com as quantidades de nitrogênio. Ou seja, todas os grupos 4-metilpiridinas presentes nos materiais estão positivamente carregadas com balanço de cargas por contra íons cloreto.

Sumariamente, obteve-se três materiais catiônicos, insolúveis em solventes com alta constante dielétrica tais como água e etanol, com diferentes quantidades e proporções dos modificadores. Estes resultados iniciais são importantes para garantir a disponibilidade destes grupos para diversas aplicações, em função de suas propriedades eletrônicas e superficiais.

Para aprofundar as caracterizações destes três novos materiais, foram realizadas análises de NMR de ^{29}Si e ^{13}C , sendo os espectros apresentados nas Figura 21. Nos três materiais foram identificadas as unidades T^2 e T^3 de silício, assim como nos seus respectivos xerogéis. Sendo as unidades T^2 relacionadas a um átomo de silício ligado a um átomo de carbono, uma hidroxila e as outras duas ligações com a matriz $\text{C-Si(OSi}\equiv\text{)}_2\text{OH}$, e unidades T^3 relativas à um átomo de silício ligado a um átomo de carbono e outras três ligações com oxigênios da matriz $(\text{C-SiO}_{1,5})$ (KOVALCHUK *et al.*, 2006; PRADO *et al.*, 2004).

Figura 21 Espectros de NMR de ^{29}Si e ^{13}C de estado sólido para xerogel (A) e (B) TiSi10-4Pic (C) e (D) TiSi20-4Pic e (E) e (F) TiSi30-4Pic. A frequência de rotação para a atribuição das bandas foi de 8.000 Hz. O tempo de contato foi de 10 ms e 2 ms para e o intervalo de pulso aplicado foi de 2 e 6 s para silício e carbono respectivamente.



Fonte: A autora.

Os ambientes de carbono também foram avaliados, sendo os sinais em ~ 10 ppm e ~ 26 ppm referentes aos grupos $-\text{CH}_2$ das cadeias *n*-propil também observadas para os xerogéis sem

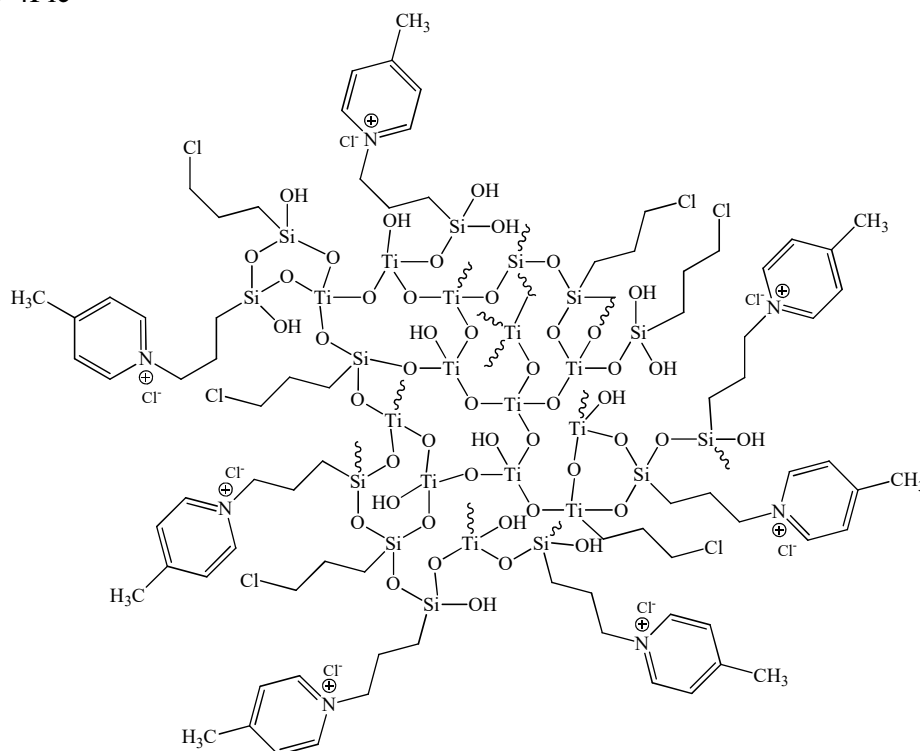
modificação. Nas regiões mais desblindadas dos espectros, aparecem sinais referentes aos carbonos do anel piridínico em ~143, ~128 e 160 ppm, assim como a presença do carbono do grupamento metílico ligado ao anel confirma-se pelo sinal em ~22 ppm (MAGOSSO *et al.*, 2006). Já os sinais em ~64 ppm são referentes as ligações C-N⁺, confirmando a incorporação dos nitrogênios piridínicos em todos os materiais, contudo em ~47 ppm referentes à C-Cl apontam que nem todos os grupamentos n-propil sofreram a reações de substituição com 4-Pic (de Barros *et al.*, 2021; Silva *et al.*, 2014). Os resultados obtidos estão sumarizados na Tabela 7.

Tabela 7 Atribuições ²⁹Si e ¹³C encontradas via ressonância magnética nuclear para os materiais funcionalizados com 4-Pic.

		TiSi10-4Pic	TiSi20-4Pic	TiSi30-4Pic
Atribuições		Deslocamento	Deslocamento	Deslocamento
		ppm	ppm	ppm
²⁹ Si	T ²	- 57,89	- 58,90	- 58,79
	T ³	- 65,98	- 66,15	- 66,10
¹³ C	C₁ → CH₃	22,13	22,37	22,96
	C₂ → C	159,31	159,31	159,56
	C₃ → CH	127,0	127,99	128,96
	C₄ → CH	142,32	142,56	143,56
	C₅ → CH₂	65,59	64,86	63,65
	C ₅ * → CH ₂ -Cl	46,89	48,35	48,35
	C ₆ → CH ₂	26,50	26,74	26,74
	C ₇ → CH ₂	9,26	10,23	11,20

Os resultados obtidos por NMR juntamente com o as análises CHN e cromatografia de íons cloreto, permitem uma proposta de estrutura da superfície obtida nestes materiais, apresentada na Figura 22.

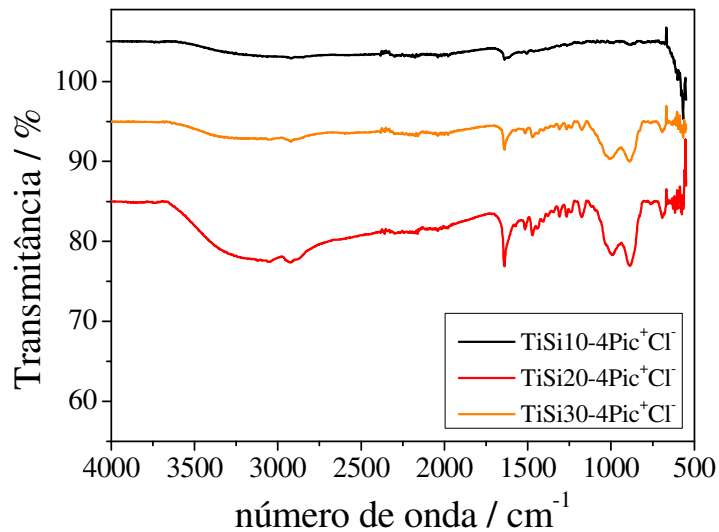
Figura 22 Esquema da estrutura proposta para os materiais catiônicos TiSi10-4Pic, TiSi20-4Pic e TiSi30-4Pic



Fonte: A autora.

Na Figura 23 estão apresentados os espectros na região do infravermelho destes materiais, onde podem ser observadas as mesmas bandas de estiramento das ligações Ti-O-Si, Si-O-Si, C-Cl e C_{sp}³-H para os materiais após a modificação com o grupamento orgânico 4-Pic. Foram também observadas bandas na região de 1642 cm⁻¹ e 1639 cm⁻¹ atribuídas ao estiramento da ligação C=N e em 1505 cm⁻¹ e 1520 cm⁻¹ referentes ao estiramento das ligações C=C, ambas presentes no anel aromático do grupo 4-Pic, e por fim, as bandas na região de 2900 cm⁻¹ referentes aos C_{sp}³ e ¹ C_{sp}² na região dos 3000 cm⁻¹ (BOGGS, 1986; FASCIO; LOPES, 2004).

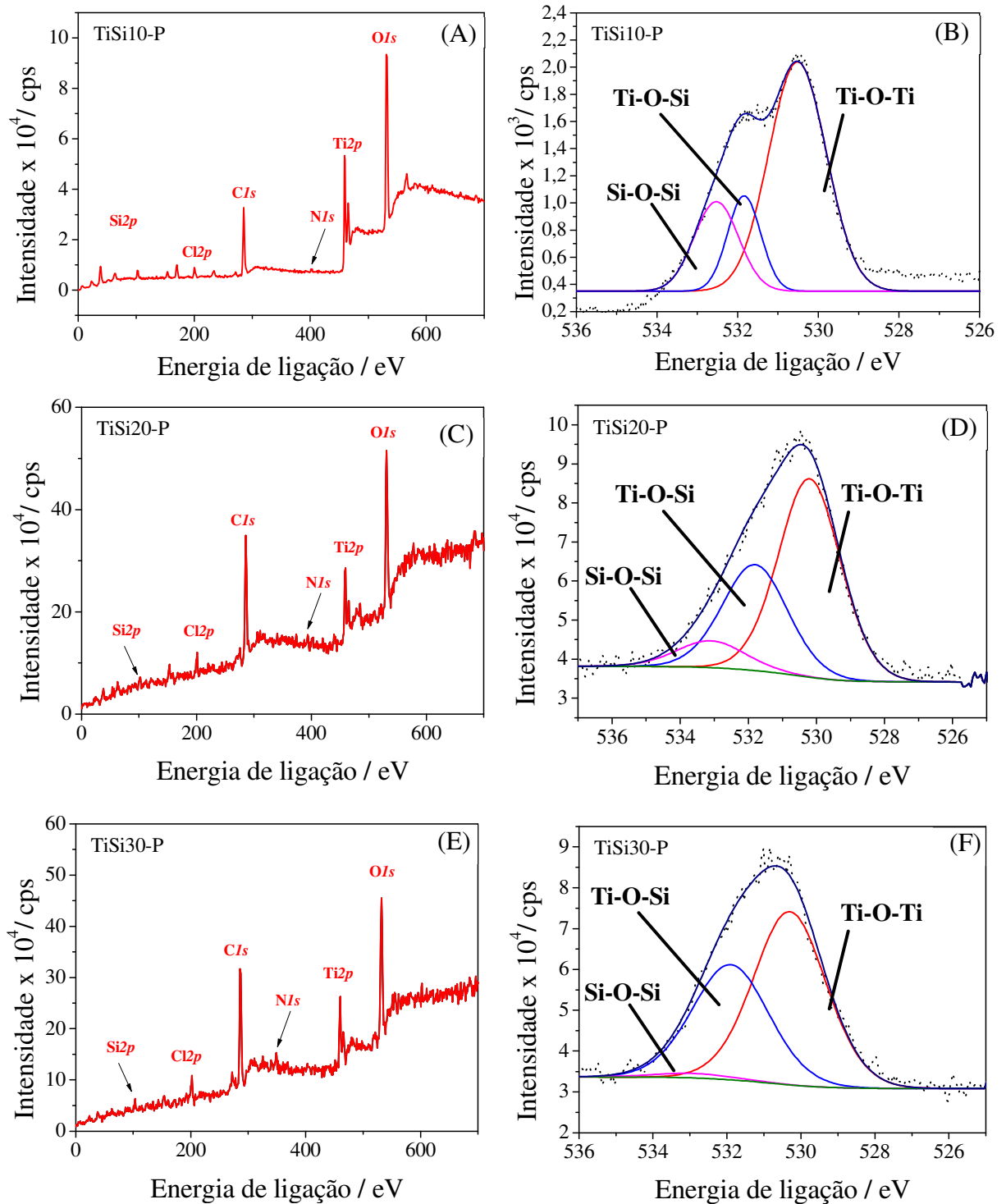
Figura 23 Espectros de infravermelho para os materiais $\text{TiSi10-4Pic}^+\text{Cl}^-$, $\text{TiSi20-4Pic}^+\text{Cl}^-$ e $\text{TiSi30-4Pic}^+\text{Cl}^-$ obtidos no modo de refletância total atenuada



Fonte: A autora.

Para aprofundar a investigação sobre a estrutura química dos materiais modificados, foram realizadas análises de XPS onde observa-se perfil semelhante à dos xerogéis. O aumento das intensidades dos sinais relacionados às ligações Ti-O-Si em função da diminuição das ligações Ti-O-Ti e Si-O-Si, que podem ser avaliados na Figura 24. Ao compararmos as porcentagens de Ti e Si presentes nessas superfícies antes e após a modificação com grupos 4-Pic percebe-se uma atenuação na quantidade destes a medida que se aumenta a porcentagem de Si, que por consequência aumenta os grupamentos cloro-propil passíveis de sofrerem a reação de substituição nucleofílica, sendo este resultado confirmado por análise elementar CHN. Confirma-se, portanto, a funcionalização dos xerogéis com 4-Pic em suas superfícies, reforçando a proposta de estrutura química apresentada na Figura 20, onde sugere-se que os ambientes silícicos se organizam de forma majoritária nas superfícies dos xerogéis.

Figura 24 Espectros de XPS da região O1s da amostra (A) e (B) TiSi10-4Pic⁺Cl⁻, (C) e (D) TiSi20-4Pic⁺Cl⁻ e (E) e (F) TiSi30-4Pic⁺Cl⁻.

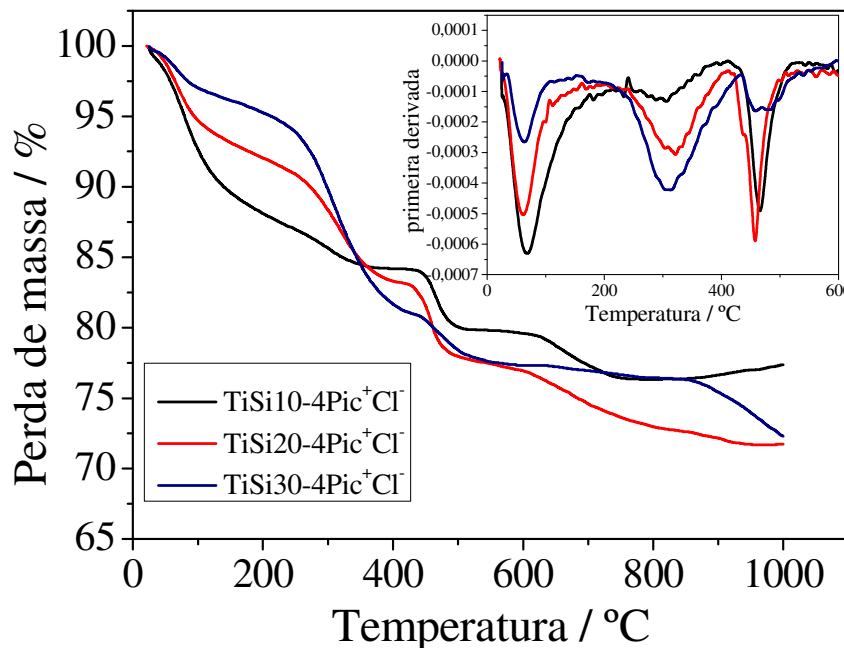


Fonte: A autora.

Para conferir a estabilidade térmica, análises termogravimétricas foram realizadas nas faixas de 20 °C a 1000 °C. Na Figura 25 estão apresentadas as curvas originais e no *inset* as

respectivas curvas de primeira derivada onde apontam na faixa de 30 °C a 150 °C a perda água ou etanol adsorvidos na superfície. Na faixa de 251 °C e 414 °C a perda dos grupos 4-Pic e também dos grupos *n*-propil presentes nas estruturas dos materiais e, por fim, nas faixas de 432 °C a 507 °C perdas referentes à dehidroxilação dos grupamentos Ti-OH e Si-OH (DEON, M. *et al.*, 2018; MORAWSKI *et al.*, 2018).

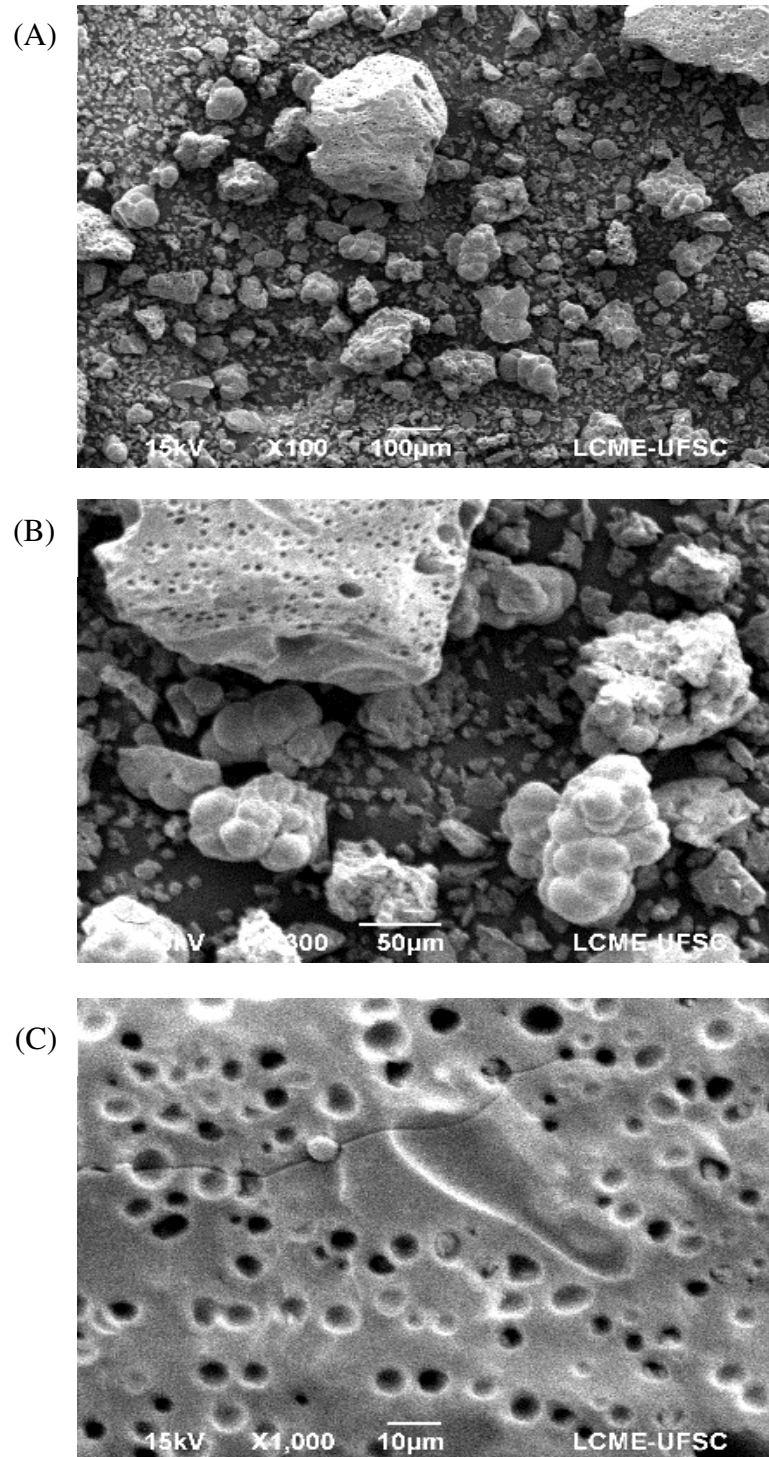
Figura 25 Curvas termogravimétricas dos materiais TiSi10-4Pic⁺Cl⁻, TiSi20-4Pic⁺Cl⁻ e TiSi30-4Pic⁺Cl⁻



Fonte: A autora.

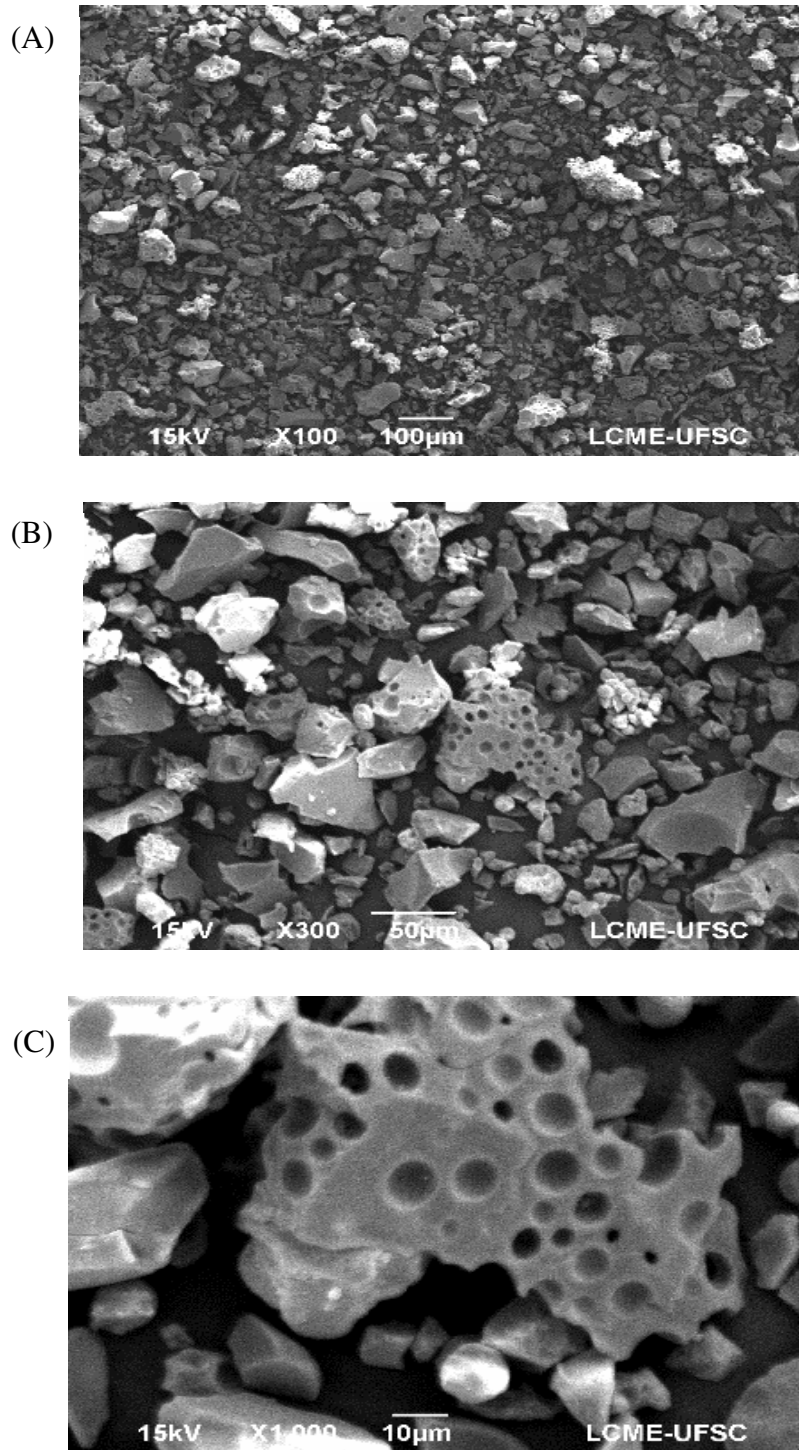
Imagens microscópicas via MEV foram realizadas e os três materiais TiSi10-4Pic⁺Cl⁻, TiSi20-4Pic⁺Cl⁻ e TiSi30-4Pic⁺Cl⁻ apresentaram perfis morfológicos muito semelhantes aos respectivos xerogéis que foram observados e descritos na sessão 3.3.2 do capítulo III. Concluiu-se que a funcionalização com 4-Pic não altera o perfil morfológico dos materiais e as imagens estão apresentadas nas Figura 26 a 27.

Figura 26 Imagens obtidas por SEM do material $\text{TiSi}_{10-4}\text{Pic}^+\text{Cl}^-$ com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes



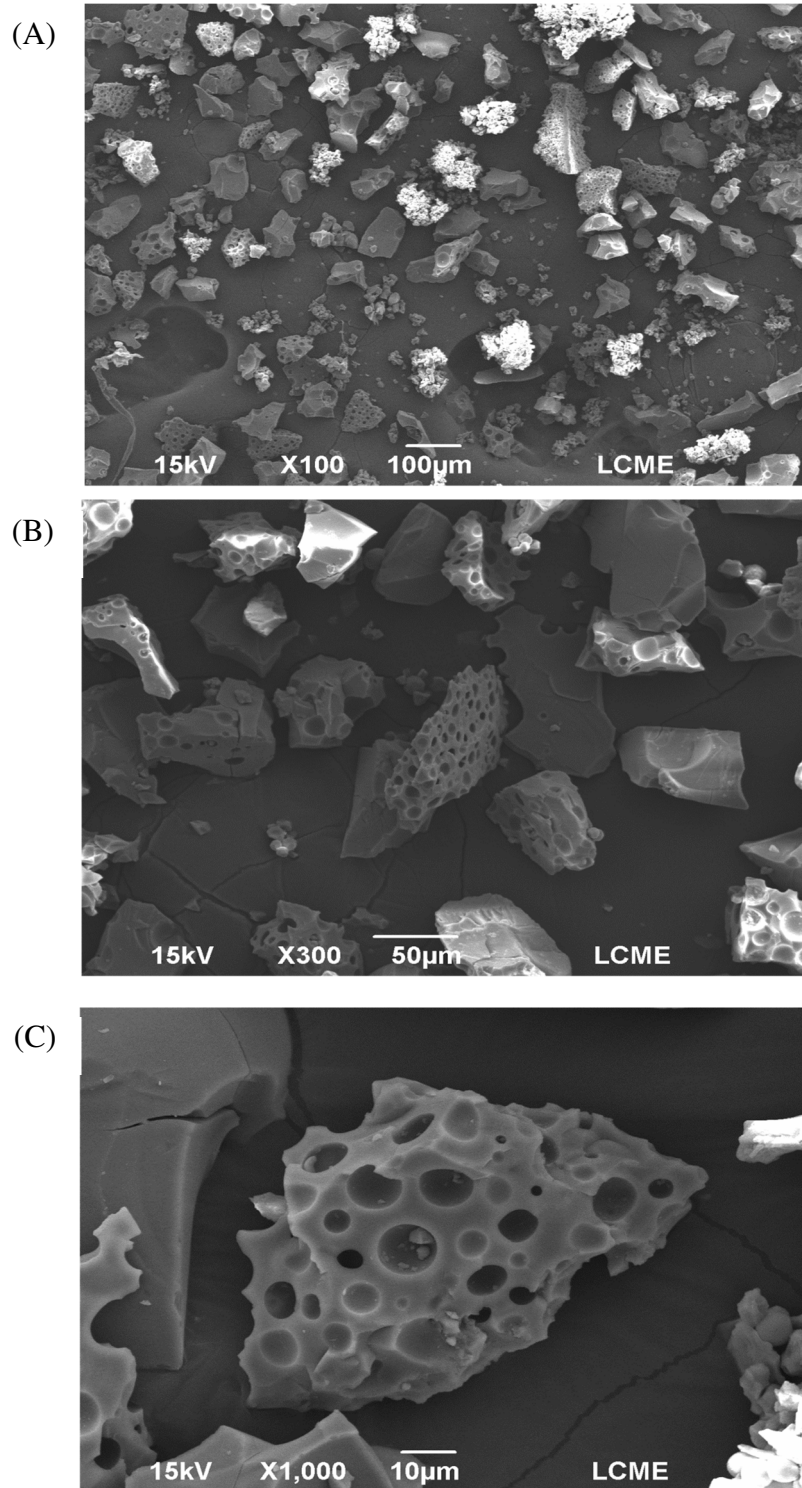
Fonte: A autora.

Figura 27 Imagens obtidas por SEM do material $\text{TiSi}_2\text{-4Pic}^+\text{Cl}^-$ com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes



Fonte: A autora.

Figura 28 Imagens obtidas por SEM do material TiSi30-4Pic+Cl- com aumento (A) 100, (B) 300 e (C) 1000 vezes



Fonte: A autora.

Com o intuito de explorar a superfície obtida por estes materiais, e já projetando uma melhora na resposta eletroanalítica destes como sensores eletroquímicos, foi ancorado às porções de $\text{TiSi30-4Pic}^+\text{Cl}^-$ o complexo CoTsPc . Após o contato com este, foi observada a modificação na coloração de sua coloração, sendo o primeiro indicativo de que foi ancorado o complexo nesta superfície. Na Figura 29 estão ilustradas as imagens da coloração do $\text{TiSi30-4Pic}^+\text{Cl}^-/\text{CoTsPc}$.

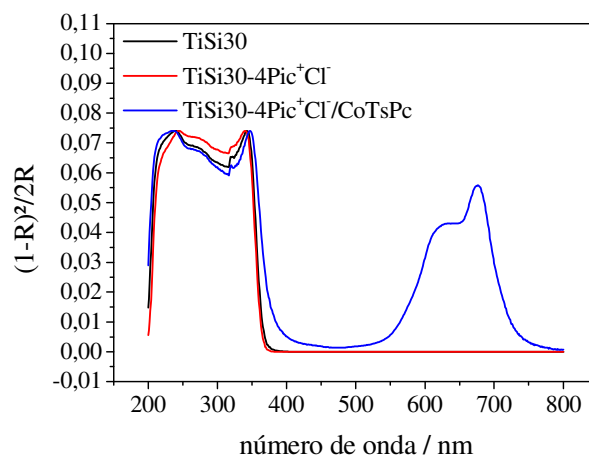
Figura 29 Coloração dos materiais após a incorporação de CoTsPc .



Fonte: A autora.

Os materiais foram submetidos à espectroscopia de UV-Vis para verificação das bandas características do CoTsPc bem como ao grupamento 4-Pic ancorado nos materiais. Os espectros estão apresentados na Figura 30.

Figura 30 Espectros de DRS para os xerogéis TiSi10 , $\text{TiSi30-4Pic}^+\text{Cl}^-$ e $\text{TiSi30-4Pic}^+\text{Cl}^-/\text{CoTsPc}$



Fonte: A autora.

As bandas características das transições eletrônicas da 4-Pic se apresentam sobrepostas às do TiO₂ em aproximadamente 277 nm (VANONI *et al.*, 2019). O material TiSi30-4Pic⁺Cl⁻/CoTsPc apresenta duas novas bandas características das transições π - π^* do complexo sendo em 612 relacionado à presença de espécies dimerísticas e 670 nm à espécies monoméricas (ARGUELLO *et al.*, 2008; SHEN *et al.*, 2011). A localização dos grupos que interagem com a metaloporfirina influencia suas distribuições pelo material. Os resultados de tamanho de poros suportam esta afirmação, uma vez que TiSi30-4Pic⁺Cl⁻ possui diferentes tamanhos de poros, assim propõe-se que os complexos estão ancorados nos mesoporos formando monômeros e também nos microporos, facilitando neste, a formação de dímeros (DEON, Monique *et al.*, 2015; SHEN *et al.*, 2011).

CAPÍTULO V

Preparação e caracterização de sensores eletroquímicos modificados com materiais híbridos de titânia/sílica para determinação eletroanalítica de 2,4-diclorofenol e pentaclorofenol

5.1 REAGENTES E SOLUÇÕES

Quadro 3 Listagem e características dos reagentes utilizados.

Reagentes e Solventes	Fórmula	Procedência	Pureza
2,4-diclorofenol	$C_{12}C_6H_4O$	Sigma-Aldrich	99%
2,4,6-triclorofenol	$C_6H_2Cl_3OH$	Sigma-Aldrich	99%
Ácido acético	CH_3COOH	Vetec	99,7%
Ácido bórico	H_3BO_3	Ecibra	99,5%
Ácido fosfórico	H_3PO_4	F. Maia	85%
Álcool metílico absoluto P.A.	CH_3OH	Vetec	$\geq 99,5\%$
Di-hidrogeno fosfato de potássio	KH_2PO_4	Vetec	$\geq 99,5\%$
Ferricianeto de potássio	$K_3[Fe(CN)_6]$	Sigma-Aldrich	98,5%
Ferrocianeto de potássio	$K_4[Fe(CN)_6]$	Sigma-Aldrich	99,0%
Hidrogeno fosfato de potássio	K_2HPO_4		
Pentaclorofenol	C_6Cl_5OH	Sigma-Aldrich	97,5 %

5.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES

5.2.1 Construção dos eletrodos de pasta de carbono

Nove eletrodos foram construídos, modificados e denominados como: CPE, CPE/TiO₂, CPE/TiSi10, CPE/TiSi20, CPE/TiSi30, CPE/TiSi10-4Pic, CPE/TiSi20-4Pic, CPE/TiSi30-4Pic e CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc seguindo as diferentes etapas de modificação dos materiais descritos nos capítulos anteriores. Um estudo inicial foi realizado para determinar a porcentagem de material modificador e grafite para obtenção da maior resposta de corrente, sendo que para todos os eletrodos a resposta de corrente mais promissora foi pela seguinte metodologia: 160 mg de grafite foram misturados com 40 mg de material modificador por 10 minutos em um almofariz de ágata. Em seguida, foram adicionados 30 mg de Nujol (15% m/m) e o conteúdo da mistura foi macerado por mais 20 minutos em temperatura de 23 °C. Em uma seringa de plástico de 1 mL a pasta foi adicionada e a compactação foi finalizada com a inserção de um fio de cobre que tem como função a manutenção do contato elétrico nos eletrodos.

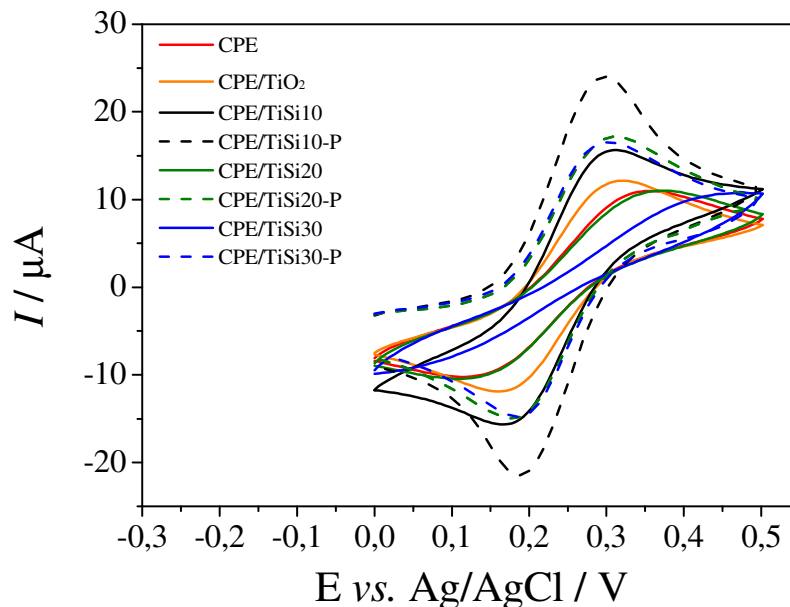
5.2.2 Caracterização dos eletrodos de pasta de carbono

Os eletrodos construídos foram caracterizados por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas de CV foram realizadas em um potenciostato EmStat2 (Palm Instruments BV, The Netherlands) controlado por computador pessoal via PSTrace software (versão 5.8) para aquisição e processamentos dos dados coletados. Por fim, o sistema de três eletrodos foi utilizado sendo composto por um eletrodo de platina como eletrodo auxiliar, Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L⁻¹) como eletrodo de referência, e os eletrodos de pasta de carbono construídos na metodologia descrita nesta sessão como eletrodo de trabalho.

Os espectros de EIS foram obtidos utilizando um potenciostato PalmSens4 com interface em um computador pessoal via PSTrace (versão 5.8) em uma célula eletroquímica na presença de sonda redox [Fe(CN)₆]^{4-/3-} 5,0 × 10⁻³ mol L⁻¹ (1:1) em KCl 0,1 mol L⁻¹, em modo circuito aberto com 10 mV de amplitude e frequência na faixa de 100 kHz a 0,1 Hz.

Na Figura 31 são apresentados os voltamogramas cíclicos obtidos a partir das diferentes arquiteturas eletródicas.

Figura 31 Voltamogramas cíclicos para diferentes eletrodos na presença da sonda redox K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] 5,0 μmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹



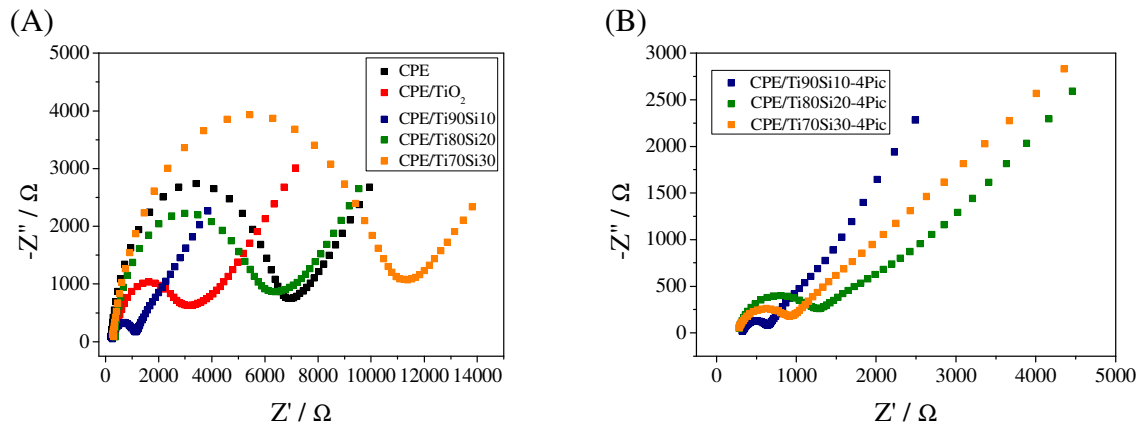
Fonte: A autora.

Em uma janela de potencial de 0,0 V a + 0,5 V, percebeu-se que a ocorrência de um processo reversível para a sonda redox pelo emprego de praticamente todas as arquiteturas eletródicas, inclusive para o eletrodo sem modificação (CPE), com sinais em *ca.* +0,2 V e +0,3 V. O perfil voltamétrico definido, de maior corrente, menor diferença de potencial e reversível foi obtido para a sonda redox na presença do óxido misto na proporção de Ti:Si de 90:10, *i.e.* na presença do xerogel não funcionalizado CPE/TiSi10. Este sinal torna-se menos pronunciado à medida que a proporção de silício aumenta, chegando a um mínimo para o eletrodo CPE/TiSi30, para o qual só se observa uma contribuição de corrente capacitiva. Esta característica pode estar atrelada às propriedades semicondutoras da titânia e a um efeito de sinergia no óxido misto (YAHAYA; ABDULLAH; MOHAMAD, 2015). Conforme há um aumento na proporção de sílica, que confere maior estabilidade térmica e também maior rigidez a estes materiais, minimiza-se o efeito de condução de carga.

No entanto, observa-se sinais mais pronunciados e os mais altos valores de intensidade de corrente, tanto para a oxidação quanto para a redução da sonda redox utilizada, para arquiteturas eletródicas constituídas pelos xerogéis funcionalizados com 4-Pic. Neste caso, um efeito sinérgico oriundo da combinação de propriedades em novos xerogéis híbridos orgânico-inorgânicos pode favorecer o processo de transferência de elétrons entre os componentes da sonda redox e a superfície eletródica, garantido pela presença do anel aromático da 4-metilpiridina após a funcionalização, além da interação eletrostática causada pela presença das cargas positivas.

Além de mais pronunciado, verifica-se um sinal analítico mais definido na presença dos xerogéis funcionalizados, resposta atrelada a uma cinética facilitada de troca de elétrons em tais superfícies eletródicas. Esta definição em relação ao sinal analítico confere, eventualmente, maior seletividade ao método proposto. Além disso, para aprofundar a investigação da interface eletrodo-solução, análises por EIS também foram conduzidas. Na Figura 32 são apresentados os diagramas de Nyquist obtidos a partir de EIS com a sonda redox $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em eletrólito suporte KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, em circuito aberto, amplitude de 5 mV e a faixa de frequência de 0,1 a 50000 Hz.

Figura 32 Diagramas de Nyquist obtidos por EIS para (A) CPE; CPE/TiO₂; CPE/Ti90Si10; CPE/Ti80Si20; CPE/Ti70Si30, (B) CPE/Ti90Si10-4Pic; CPE/Ti80Si20-4Pic e CPE/Ti70Si30-4Pic utilizando a sonda K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆]



Fonte: A autora.

A partir destes diagramas de Nyquist, obtiveram-se os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct} , do inglês, *charge transfer resistance*) para cada uma das arquiteturas eletródicas: CPE (6,3 kΩ), CPE/TiO₂ (2,5 kΩ), CPE/TiSi10 (0,7 kΩ), CPE/TiSi20 (5,2 kΩ), CPE/TiSi30 (9,1 kΩ), CPE/Ti90Si10-4Pic (0,2 kΩ), CPE/TiSi20-4Pic (0,9 kΩ) e CPE/TiSi30-4Pic (0,5 kΩ).

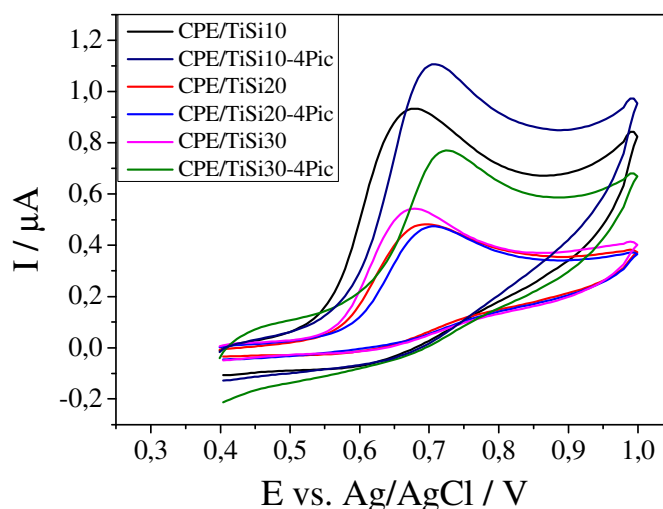
Ao analisar os valores de R_{ct} dos eletrodos modificados com os xerogéis, nota-se que a presença das espécies silícicas leva a um aumento dos valores de R_{ct} quando comparados ao eletrodo construído com o xerogel de TiO₂. Bem como, o comportamento evidenciado na presença do xerogel não funcionalizado TiSi10, material utilizado no eletrodo que apresenta um dos menores valores de R_{ct} na presença da sonda redox. Este concorda com aquele apresentado pela voltametria cíclica, e pode estar relacionado às propriedades semicondutoras da titânia em maior quantidade, bem como a maior área superficial neste material e presença de microporos que favorecem a difusão do analito.

A partir dos resultados obtidos por EIS, afirma-se que a incorporação do grupamento 4-Pic diminui a R_{ct} dos materiais em comparação aos seus respectivos xerogéis. Este favorecimento da transferência de carga é relacionado à presença do anel piridínico do grupo 4-Pic. Dentre todos os eletrodos, o que demonstra menor resistência à transferência de carga é aquele denominado CPE/TiSi10-4Pic.

5.2.3 Determinação eletroanalítica de 2,4-diclorofenol

A Figura 33 apresenta os voltamogramas cíclicos para todos os eletrodos frente ao analito 2,4-diclorofenol. Sendo o eletrodo CPE/TiSi10-4Pic considerado aquele com a resposta mais promissora, assim, sendo o escolhido para o desenvolvimento do novo método eletroanalítico. Resultado esperado de acordo com as caracterizações dos eletrodos no tópico anterior.

Figura 33 Voltamogramas cíclicos usando diferentes estruturas eletródicas para $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão B-R, pH 7,0 e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.



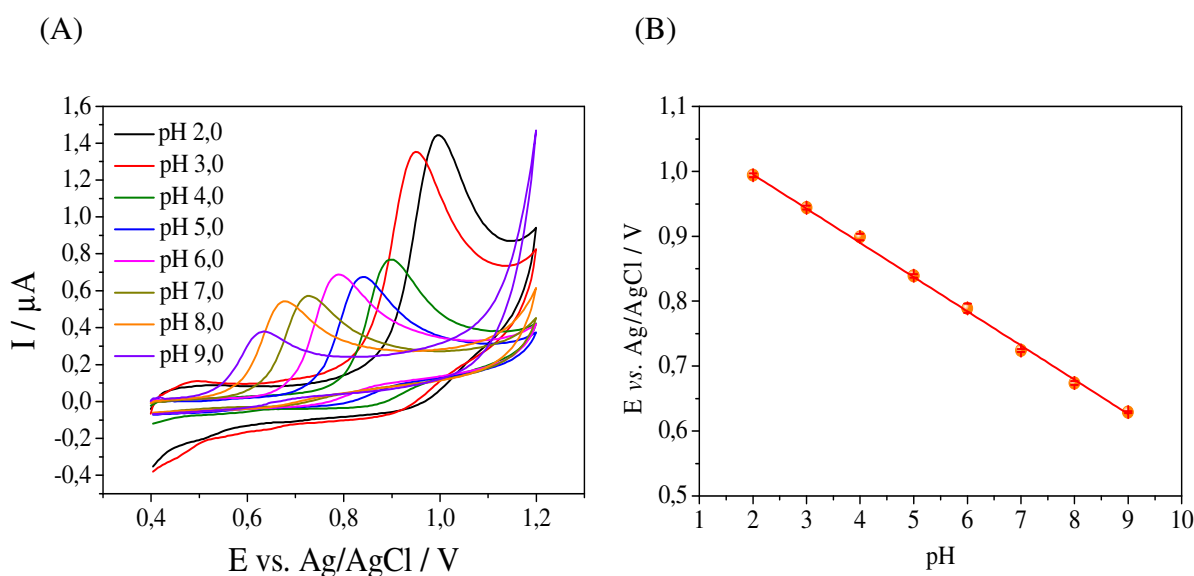
Fonte: A autora.

5.2.3.1 Estudos do comportamento eletroquímico, pH, eletrólito suporte e velocidade de varredura com 2,4-DCP

As condições experimentais como pH e eletrólito suporte são extremamente importantes pois afetam diretamente o comportamento eletroquímico dos analitos, e por consequência, às medidas eletroanalíticas. Além disso o estudo de pH permite calcular, a partir da equação de Nernst, a relação entre o número de prótons e o número de elétrons envolvidos na reação de oxirredução, facilitando o caminho para propostas de mecanismos das reações envolvidas nesse processo (Bard et al., 2001). Assim, foi realizado um estudo na faixa de 2,0 a 9,0 unidades de pH acompanhados por CV. Analisando o comportamento dos voltamogramas em cada pH observa-se um deslocamento dos picos de oxidação para valores de potenciais mais negativos

com o aumento do valor do pH assim como a intensidade de corrente diminui com o aumento do pH, na maior parte dos casos. Apesar dos valores de pH 2,0 e 3,0 apresentarem a maior resposta de corrente para o 2,4-DCP, não se escolheu esses valores de pH pois apresentam potenciais de oxidação muito elevados, que pode comprometer análises futuras em amostras reais que possuem muitos compostos interferentes que podem oxidar em potenciais acima de 1,0V. Portanto, escolheu-se o valor de pH 6,0, por apresentar um perfil voltamétrico, com compromisso entre potencial de oxidação e intensidade de corrente, adequado para as medidas eletroanalíticas. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 34.

Figura 34 Voltamogramas cíclicos usando CPE/TiSi10-4Pic em diferentes valores de pH para $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão B-R e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.



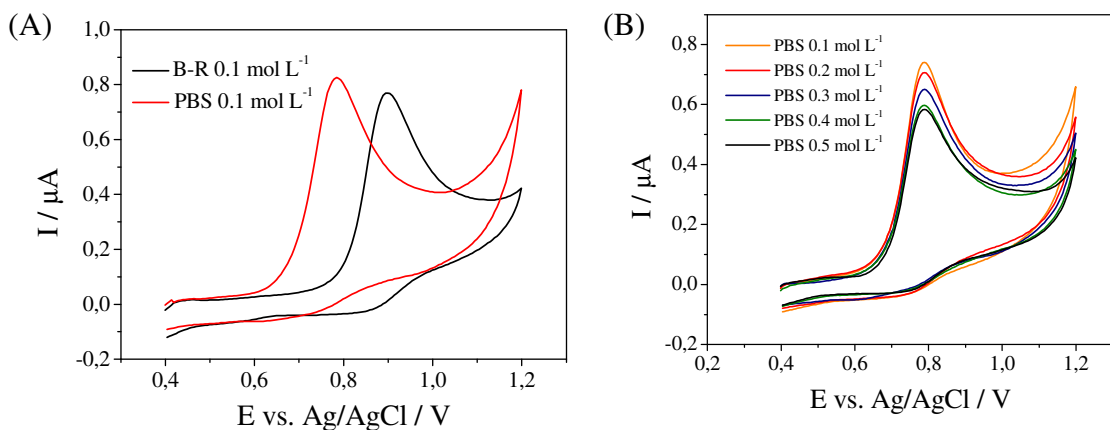
Fonte: A autora.

Uma relação linear é observada ao plotar os valores de potencial de picos de oxidação em função dos valores de pH, mostrada na Figura 44(B) sendo a equação da curva definida como: $E / \text{V} = -0,0527 \text{ pH} + 1,1006$ ($R^2 = 0,9995$). O slope de 52 mV pH^{-1} sugere um valor próximo do característico de 59 mV pH^{-1} da equação de Nernst, o que indica uma razão de $m/n = 1,0$, considerando m o número de prótons e n o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do 2,4-DCP (Bard, et al., 2001)

A natureza do eletrólito suporte e sua concentração também são parâmetros muito importantes a serem investigados em aplicações eletroanalíticas, pois influenciam na cinética da reação de oxirredução, na espessura da dupla camada elétrica da interface eletrodo/solução,

na condução iônica do analito e no transporte de massa, dentre outros (AGOSTINHO *et al.*, 2004). Assim a oxidação do 2,4-DCP foi acompanhada por CV em solução tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ e em tampão fosfato salino (PBS) 0,1 mol L⁻¹, ambos em pH 6,0. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 35(A). Foi observado um maior valor de corrente de pico anódico para o tampão PBS, além de que houve um deslocamento do potencial de pico, que pode estar associado ao ambiente de condução mais favorável ao analito, quando comparado ao tampão B-R, e, portanto, a otimização da concentração deste eletrólito suporte foi analisada, sendo a resposta obtida em PBS 0,1 mol L⁻¹ a que apresentou corrente maior, como apresentam os voltamogramas da Figura 35 (B).

Figura 35 Voltamogramas cíclicos para 30,0 μmol L⁻¹ de 2,4-DCP em (A) 0,1 mol L⁻¹ de solução tampão PBS e B-R e em (B) solução tampão PBS em diferentes concentrações ambas em pH 6,0 e $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$.



Fonte: A autora.

Após a otimização dos parâmetros iniciais para os estudos eletroanalíticos, ainda por CV, foi realizado o estudo de velocidade de varredura que permite avaliar o processo de transporte de massa envolvido no processo eletroquímico. Para investigar o mecanismo de transporte de massa da solução à superfície do eletrodo, pode-se aplicar as seguintes equações, se:

(a) processos que são irreversíveis e controlados por difusão, são descritos pela Equação 1:

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} A D^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 1}$$

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

$$\log(I_p) = \text{constante} + \frac{1}{2}\log(v) \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{slope} = \frac{\partial \log I_p}{\partial \log v} = 0,5 \quad \text{Equação 4}$$

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

(b) já para processos que são irreversíveis e controlados por adsorção a equação que os descreve é a seguinte:

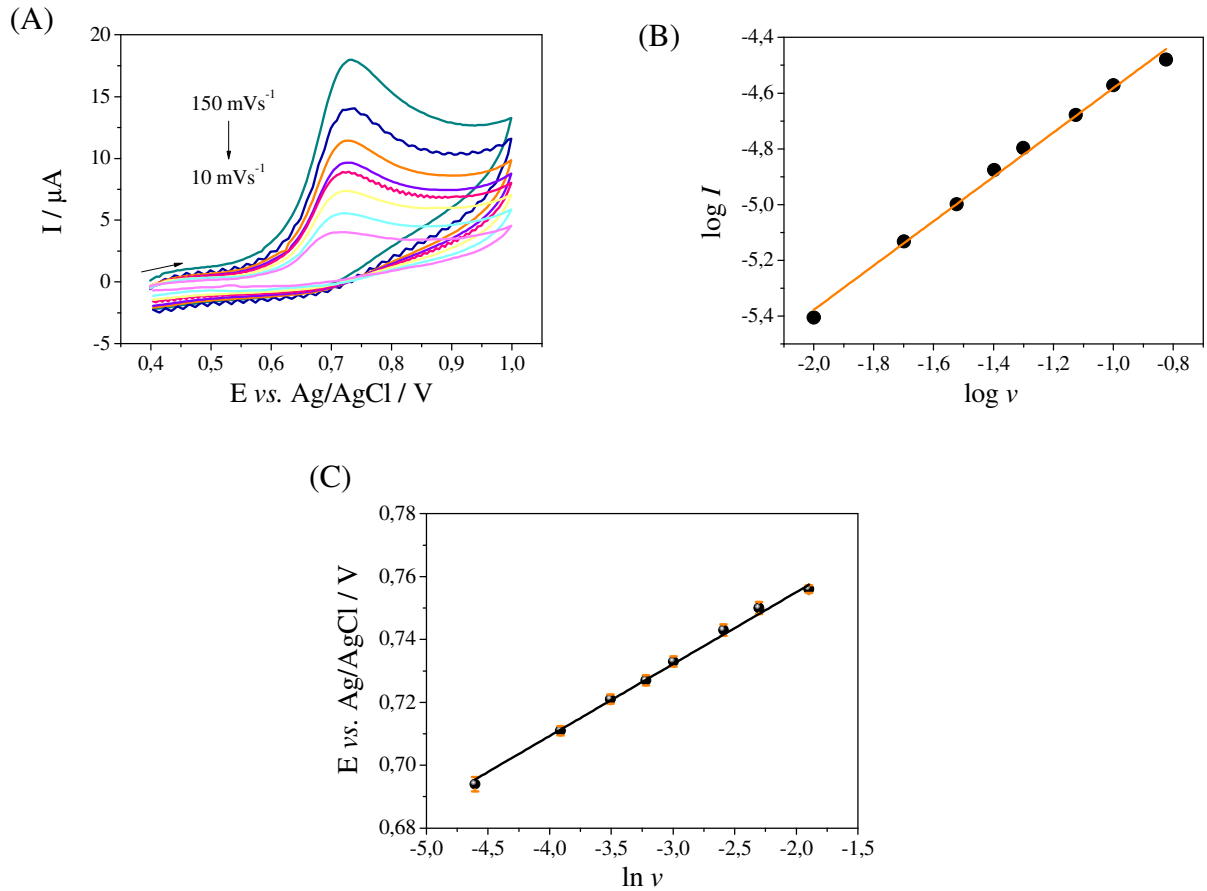
$$\log(I_p) = \log\left(\frac{n^2 F^2}{4RT} A \Gamma\right) + \log v \quad \text{Equação 5}$$

$$\log(I_p) = \text{constante} + \log v \quad \text{Equação 6}$$

$$\text{slope} = \frac{\partial \log I_p}{\partial \log v} = 1,0 \quad \text{Equação 7}$$

Assim estão apresentados na Figura 36 (A) os voltamogramas cíclicos para o estudo de velocidade de varredura por CV, verificando que à medida que se aumenta a velocidade de varredura, os potenciais de pico vão variando para potenciais mais positivos, típicos de processos irreversíveis. O plot de $\log I$ em função de $\log v$, (Figura 36B) sendo a equação da reta expressa por $\log I = 0,795 \log v + 3,785$ ($R^2 = 0,99764$), verifica-se o slope de 0,795, próximo a 1,0, apresenta o resultado típico de processos controlados por adsorção, sendo este o mecanismo de transporte de massa envolvido na reação de oxidação do 2,4-DCP com o CPE/TiSi10-4Pic.

Figura 36 (A) Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varreduras utilizando CPE/TiSi10-4Pic, (B) gráfico de $\log I$ versus $\log v$ e (C) gráfico do potencial de pico versus $\ln v$ para $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão PBS, pH 6,0.



Fonte: A autora.

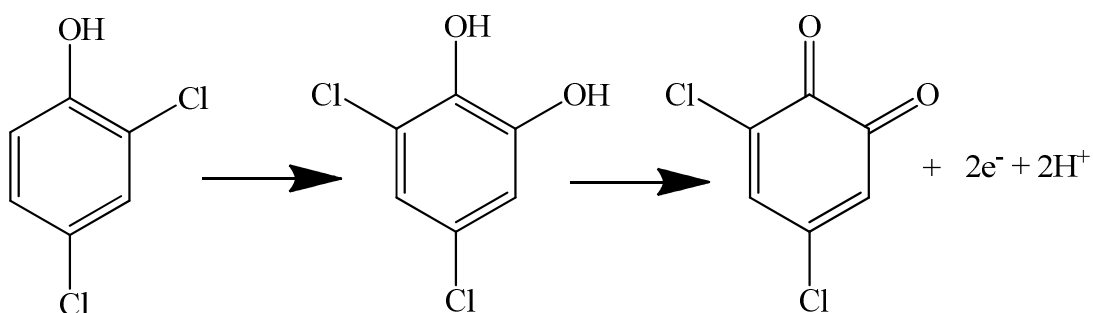
A abordagem de Laviron para sistemas irreversíveis indica que o potencial de pico é linearmente dependente do logaritmo natural da velocidade de varredura:

$$E_p = E^{o'} - \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln \left(\frac{RTk_s}{\alpha nF}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha nF}\right) \ln v \quad \text{Equação 8}$$

Onde R é a constante universal dos gases: $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; T é a temperatura ambiente ($296,15 \text{ K}$), F é a constantes dos Faraday (96485 C mol^{-1}); v é a velocidade de varredura (V s^{-1}) e n é número de elétrons envolvidos no processo (LAVIRON, 1974). Assim uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo natural da velocidade foi obtida e está apresentada na Figura 36 a equação da reta obtida é expressa por: $E_p = 0,80009 + 0,0228 \ln v$, $R^2 = 0,99824$.

Por fim, na Figura 36 (C) está apresentado assumindo o valor de $\alpha = 0,5$ que é tipicamente determinado processos irreversíveis, sendo o coeficiente angular de $0,02298 = RT/anF$, calcula-se o valor de $n = 2,32$, portanto o número de elétrons envolvidos no processo de oxidação do 2,4-DCP é 2. Sugere-se, portanto, que a oxidação do 2,4-DCP ocorre com o envolvimento de dois mols de elétrons e dois mols de prótons. Este resultado corrobora com a proposta de mecanismo encontrada na literatura (HUANG *et al.*, 2018; STOYTICHEVA *et al.*, 2021) que está apresentado no Esquema 2

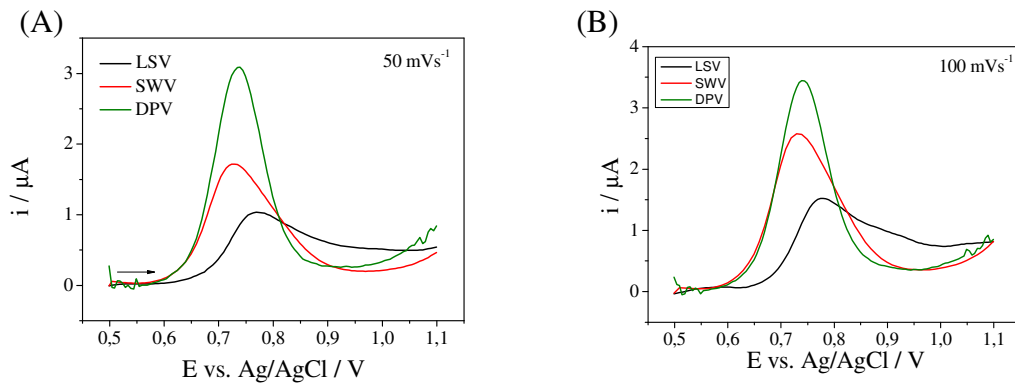
Esquema 2 Mecanismo de oxidação proposto para o 2,4-DCP sobre o CPE/TiSi10-4Pic



5.2.3.2 Seleção da técnica voltamétrica e otimização de seus parâmetros

Tendo os parâmetros experimentais do sistema eletroquímico definidos, iniciam-se os estudos para definição das condições ótimas em diferentes técnicas eletroanalíticas para desenvolvimento do novo método. Foram testadas as seguintes técnicas: LSV, SWV e DPV em duas velocidades de varreduras: 50 e 100 $mV s^{-1}$ com as seguintes condições experimentais: 30,0 $\mu mol L^{-1}$ de 2,4-DCP em solução de tampão PBS 0,1 $mol L^{-1}$ e em pH 6,0 e janela de potencial de 0,5 a 1,1 V. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 37.

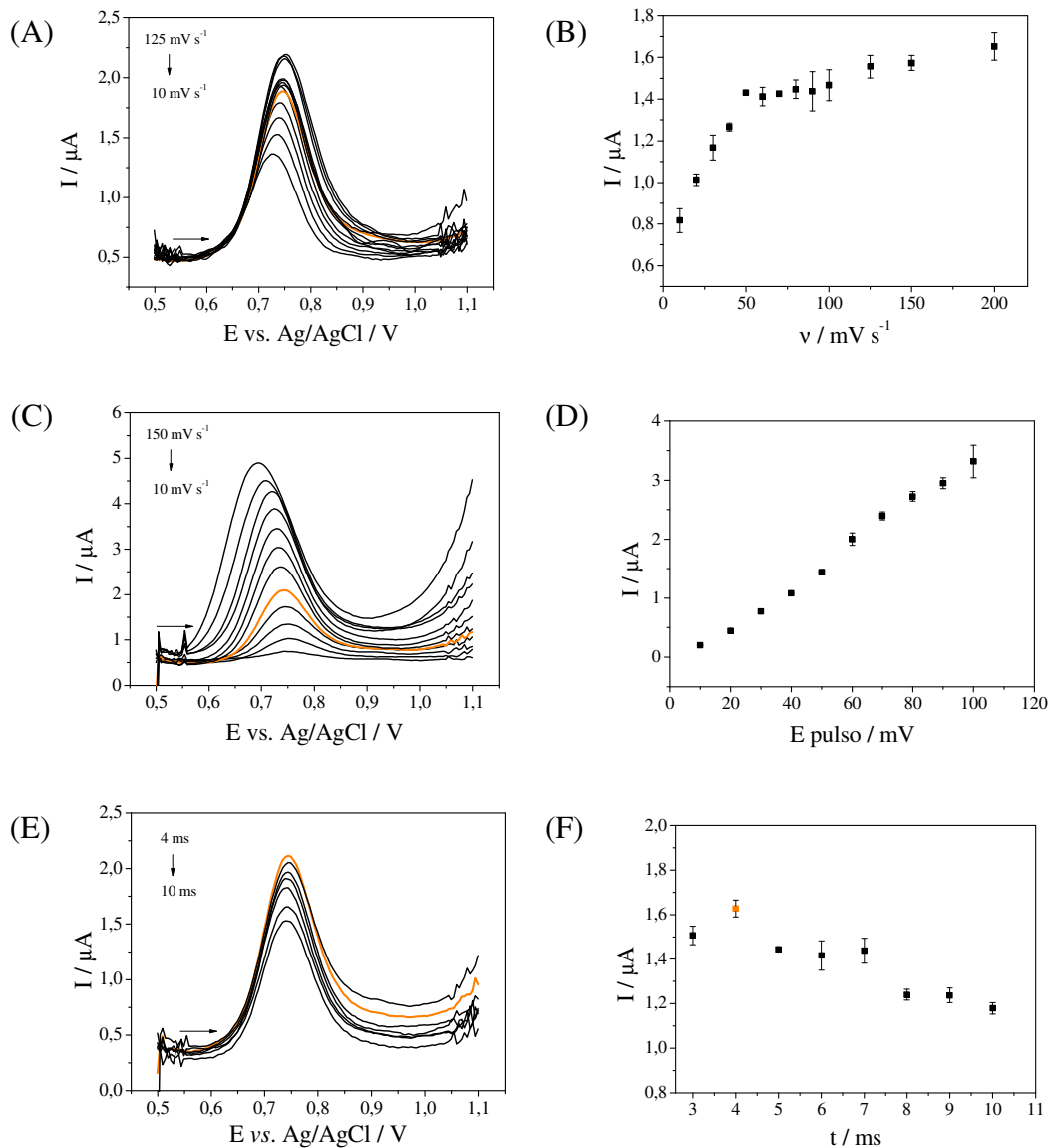
Figura 37 Voltamogramas cíclicos usando as diferentes técnicas eletroanalíticas LSV, SWV e DPV para $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão PBS, pH 6,0 em $v = 50$ e 100 mVs^{-1} .



Fonte: A autora.

Tanto em velocidades de varredura mais baixas quanto mais alta a DPV fornece a performance mais adequada de compromisso entre a qualidade do sinal analítico e intensidade da corrente de pico. Com este resultado a DPV foi escolhida como técnica voltamétrica para dar continuidade ao desenvolvimento deste novo método e, portanto, seus parâmetros foram otimizados univariavelmente e os voltamogramas de pulso diferencial estão apresentados na Figura 38.

Figura 38 Voltamogramas cíclicos com diferentes parâmetros de DPV para $30,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão PBS em pH 6,0.



Fonte: A autora.

Portanto, o melhor compromisso de sinal voltamétrico para oxidação de 2,4-DCP sobre o eletrodo CPE/Ti90Si10-4Pic, se deu pela técnica de voltametria de pulso diferencial com seus parâmetros otimizados em: velocidade de pulso = 50 mVs^{-1} ; tempo de aplicação de pulso = 4 ms e amplitude = 50 mV. As informações de otimização de pH, eletrólito suporte e técnica eletroanalítica estão sumarizados na Tabela 8.

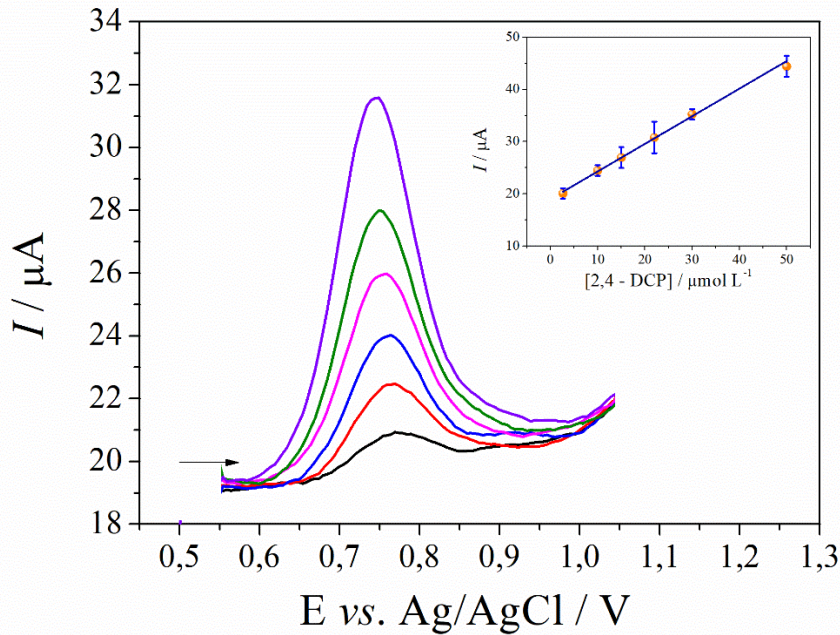
Tabela 8 Parâmetros experimentais estudados e escolhidos para o 2,4-DCP sobre o CPE/TiSi10-4Pic

Parâmetro	Intervalo	Selecionado
pH	2,0 – 9,0	6,0
Eletrólito suporte	B-R e PBS	PBS
Concentração do eletrólito suporte	0,1 – 0,5 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹
Técnica voltamétrica	CV, SWV e DPV	DPV
Velocidade de varredura	10 mV s ⁻¹ – 125 mV s ⁻¹	50 mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	10 mV – 150 mV	50 mV
Tempo de pulso	4 s – 10 s	4 s

5.2.3.3 Construção das curvas de calibração para o 2,4-DCP

Com a técnica voltamétrica escolhida e seus parâmetros otimizados, a próxima etapa para dar continuidade à construção do método eletroanalítico e a obtenção das curvas de calibração do 2,4-DCP. A construção da curva, adicionando diferentes concentrações do analito em uma faixa de concentração de $2,60 \times 10^{-6}$ a $5,00 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Assim, na Figura 39 estão apresentados os voltamogramas de pulso diferencial para uma das triplicatas e no *inset* está apresentada a curva de calibração para 2,4-DCP.

Figura 39 Voltamogramas de pulso diferencial para diferentes concentrações de 2,4-DCP na faixa de $2,60 \times 10^{-6}$ a $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ sobre o CPE/TiSi10-4Pic, em solução tampão PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 6,0). *Inset*: curva de calibração média (n=3) para o 2,4-DCP.



Fonte: A autora.

Nos voltamogramas é possível observar os picos de oxidação bem definidos com a intensidade de corrente aumentando linearmente com a concentração do analito, o que é comprovado pelo plot de corrente em função de concentração do 2,4-DCP com sua equação linear expressa por: $I / \mu\text{A} = 0,513 [2,4\text{-DCP}] + 1,923 \times 10^{-5}$ ($R^2 = 0,996$). Os limites de detecção (do inglês, *limit of detection*, LOD) e quantificação (do inglês, *limit of quantification*, LOQ) foram calculados seguindo as seguintes expressões, de acordo com as recomendações IUPAC:

$$LOD = \frac{3 DP}{a} \quad \text{Equação 9}$$

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

Onde DP é relacionado ao valor do desvio padrão do coeficiente linear da equação da reta e a representa o coeficiente angular da reta. Sendo $LOD = 2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $LOQ = 2,60 \mu\text{mol L}^{-1}$.

Na Tabela 9 estão sumarizados os parâmetros analíticos obtidos pela curva de calibração para a detecção do 2,4-DCP, utilizando o CPE/TiSi10-4Pic.

Tabela 9 Parâmetros analíticos da curva de calibração para o 2,4-DCP com CPE/TiSi10-4Pic

Parâmetro	Valor
Potencial de pico / V	0,744
Faixa linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	2,60 – 50,0
R ²	0,996
LOD / $\mu\text{mol L}^{-1}$	2,00
LOQ $\mu\text{mol L}^{-1}$	2,60

Considerando as legislações vigentes no Brasil (CONAMA) é permitida a presença de até 48,90 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP em águas de rios, sendo este sensor passível de aplicação no monitoramento de 2,4-DCP.

Na Tabela 14 estão apresentados resultados de desempenho de outros trabalhos publicados na literatura, sobre sensores modificados quimicamente aplicados na determinação de 2,4-DCP em diferentes amostras. Ao comparar os resultados de LOD destes outros sensores com o CPE/TiSi10-4Pic, este último apresentou resultados bastante promissores para dar continuidade à aplicação como sensor de 2,4-DCP em matrizes ambientais, uma vez que a construção do sensor utiliza de um material de baixo custo, com modificação simples e ampla faixa linear que faz com que possua aplicabilidade de acordo com os órgãos regulamentadores.

Tabela 10 Comparação entre a performance do CPE/TiSi10-4Pic e outros sensores eletroquímicos.

Sensor eletroquímico	Técnica	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
CPE/TiSi10-4Pic	DPV	2,0 – 50,0	2,0	Este trabalho
LGPE	DPV	0,5 – 50,0	0,20	(STOYTCHIEVA <i>et al.</i> , 2021)
MIP/GO/GCE	DPV	0,004 – 10,0	0,001	(LIANG <i>et al.</i> , 2017)
IL-GO-AuNPs/GCE	DPV	0,01 – 5,0	0,003	(ZHAN <i>et al.</i> , 2017)
Nafion/PSS-GN-CTAB/GCE	LSV	0,01 – 2,0	0,002	(LI <i>et al.</i> , 2014)
Cu-BTC/ErGO/GCE	DPV	1,5 – 24,0	0,083	(NGUYEN <i>et al.</i> , 2020)

LGPE - eletrodo de pasta de carbono de grafite/laponite

MIP/GO/GCE – eletrodo de carbono vítreo com polímero impresso molecularmente de óxido de grafeno

IL-GO-AuNPs/GCE - Eletrodo de carbono vítreo de óxido de grafeno funcionalizado com líquido iônico e nanopartículas de prata

Nafion/PSS-GN-CTAB/GCE – eletrodo de carbono vítreo com poli(4-estirenosulfonato de sódio) funcionalizado com grafeno/brometo de cetiltrimetilamônio

Cu-BTC/ErGO/GCE - eletrodo de carbono vítreo com óxido de grafeno reduzido à base de cobre metálico

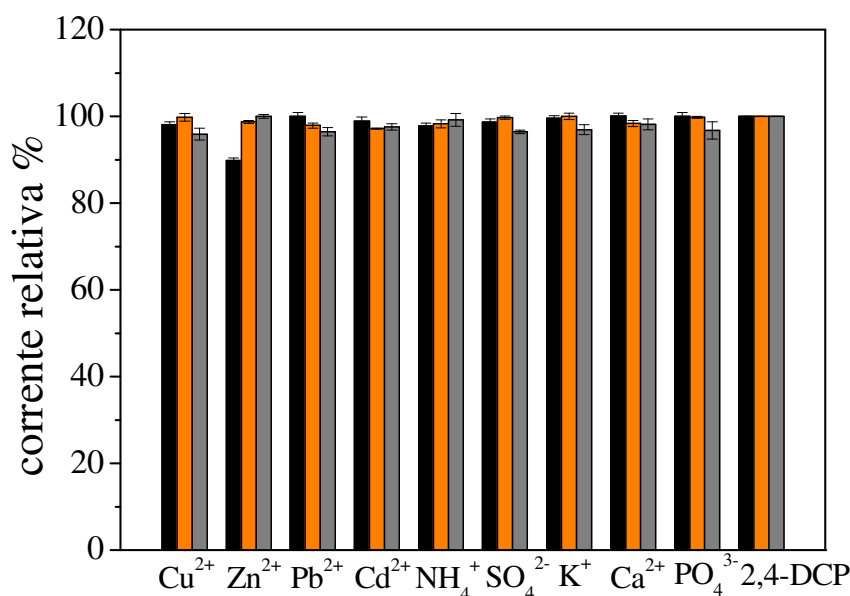
5.2.3.4 Repetibilidade, estabilidade e sensibilidade do CPE/TiSi10-4Pic

Também foram realizados estudos de repetibilidade, estabilidade e seletividade em triplicata, utilizando as condições otimizadas em $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ de 2,4-DCP. Assim, a precisão foi avaliada pela repetibilidade intra-dia, também realizando três medidas de oxidação do 2,4-DCP no mesmo dia com três eletrodos construídos pela mesma metodologia. A repetibilidade inter-dia foi avaliada a partir da medição de corrente em três dias consecutivos com três novos eletrodos. Os resultados obtidos demonstraram valores de RSD ($n = 3$) 4,1% e 6,2% para

repetibilidade intra-dia e inter-dia respectivamente, afirmando a precisão do CPE/TiSi10-4Pic. A estabilidade do CPE/TiSi10-4Pic foi testada por 200 dias com um RSD ($n = 3$) de 10,0%.

Os estudos de seletividade com compostos potencialmente interferentes foram realizados visando analisar uma possível variação do sinal de corrente de 2,4-DCP na presença de uma série de íons, em concentrações 5, 10 e 50 vezes maiores que a do analito, encontrados em amostras de água de matrizes ambientais, sendo eles: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , K^+ , PO_4^{3-} , Ca^{2+} . As correntes relativas estão apresentadas na Figura 40 e os resultados demonstram uma variação de corrente de oxidação menor que 10%, sendo o eletrodo seletivo ao 2,4-DCP na presença destes íons.

Figura 40 Gráfico das correntes relativas da oxidação de PCP na presença de íons com potencial interferente em amostras de água.



Fonte: A autora.

5.2.3.5 Determinação voltamétrica de 2,4-DCP em matrizes ambientais

A validação do método proposto foi realizada a partir das análises de amostras da Lagoa da Conceição, Florianópolis, Santa Catarina, por meio do método de adição de padrão. Portanto diferentes concentrações de 2,4-DCP foram adicionadas a duas amostras de água, em três níveis e estas foram analisadas com CPE/TiSi10-4Pic como as condições experimentais otimizadas anteriormente. Os dados resultantes estão apresentados na tabela e foram obtidos em triplicata e testes de recuperação foram realizados. O percentual de recuperação variou de 102 a 108%

demonstrando resultados satisfatórios de acordo com o diagrama de Horwitz (Mermet et al., 2004) apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 Determinação de 2,4-DCP em amostras a Lagoa da Conceição utilizando DPV e CPE/TiSi10-4Pic.

Amostra	2,4-DCP ($\mu\text{mol L}^{-1}$)		Recuperação (%)
	Adicionado	Encontrado	2,4-DCP
Lagoa da conceição ponto 1	2,50	2,56 \pm 0,03	102
	2,76	2,99 \pm 0,14	108
	3,10	3,24 \pm 0,07	104
Lagoa da conceição ponto 2	2,50	2,67 \pm 0,09	107
	2,76	2,88 \pm 0,17	104
	3,10	3,26 \pm 0,13	105

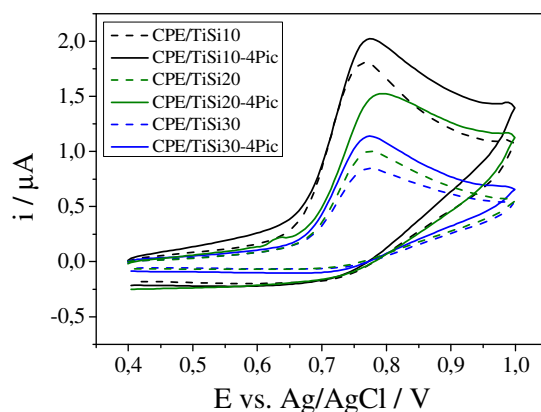
5.2.4 Determinação eletroanalítica de pentaclorofenol

Assim como o 2,4-DCP o PCP possui legislação que limita sua presença no meio ambiente, entretanto a comercialização do PCP não é permitida por lei no Brasil, devido à sua grande toxicidade e persistência. Assim propõe-se nesta etapa, o aprimoramento de sensores modificados com os materiais sintetizados para determinação eletroanalítica de PCP em amostras ambientais.

5.2.4.1 Estudos do comportamento eletroquímico do PCP em diferentes estruturas eletródicas

Os eletrodos foram submetidos a testes preliminares por voltametria cíclica com o analito PCP sendo os voltamogramas obtidos apresentados na Figura 41. Todos os eletrodos apresentaram resposta para a oxidação do analito e novamente o material TiSi10-4Pic apresenta valores de intensidade de corrente mais altas que os demais.

Figura 41 Voltamogramas cíclicos usando diferentes estruturas eletródicas para $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PCP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão B-R, pH 7,0 e $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

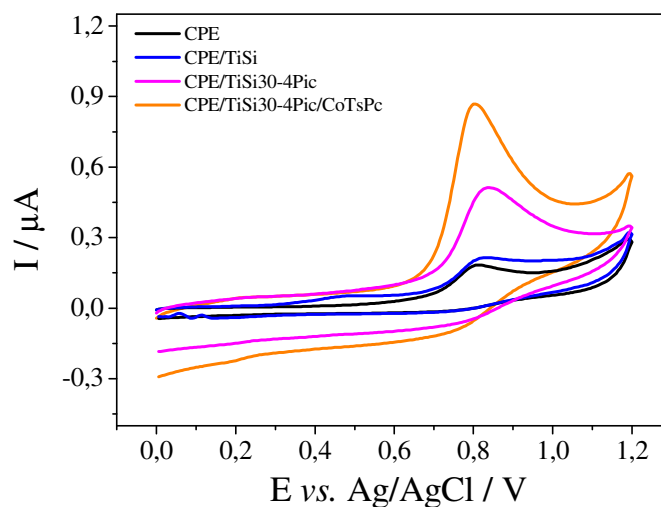


Fonte: A autora.

Entretanto, com a intenção de explorar os outros materiais sintetizados, optou-se a investigação de um possível melhoramento de resposta eletroanalítica do CPE/TiSi30-4Pic, eletrodo este que, em comparação aos outros modificados com a 4Pic, demonstrou a menor resposta de intensidade de corrente, em todos os testes. Como descrito anteriormente, o TiSi30-4Pic é o material com maior quantidade de silício, maior quantidade de grupos piridínicos e possui, por consequência a maior quantidade de carga positiva em sua estrutura. Por este motivo foi ancorado neste material o complexo CoTsPc sendo o TiSi30-4Pic/CoTsPc utilizado, portanto, nesta etapa dos testes eletroanalíticos.

Assim, o conjunto de eletrodos modificados com os materiais TiSi30, TiSi30-4Pic e TiSi30-4Pic/CoTsPc foram submetidos a testes com o analito PCP para verificar a influência da ftalocianina ancorada no material em função da resposta eletroquímica. A Figura 42 apresenta os voltamogramas obtidos para oxidação de PCP por esse conjunto de eletrodos.

Figura 42 Voltamogramas cíclicos usando diferentes estruturas eletródicas para $19,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PCP em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão B-R, pH 6,0 e $\nu = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

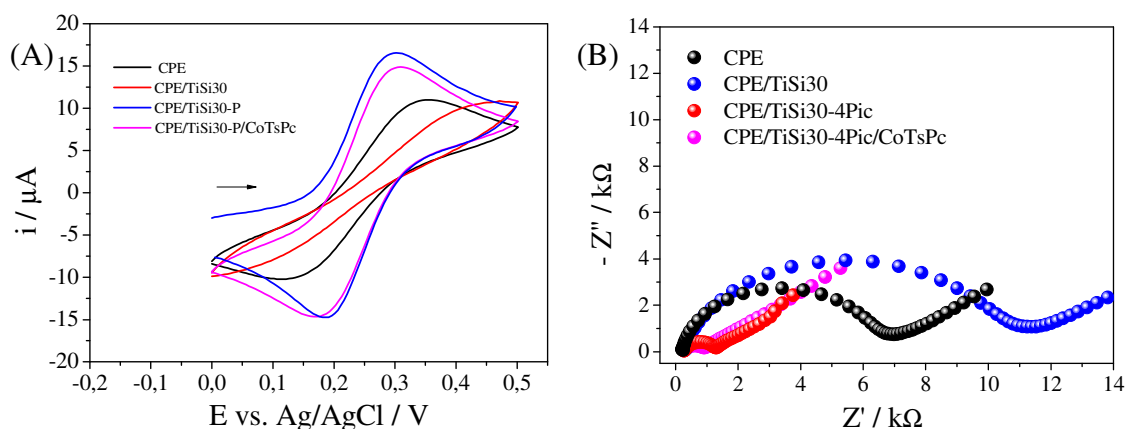


Fonte: A autora.

A performance do CPE mostra uma baixa corrente relacionada a um processo irreversível de oxidação do PCP em $+0,810 \text{ V}$. O mesmo comportamento foi observado para o CPE/TiSi30 resultado já era esperado devido a estrutura do material e os resultados que foram demonstrados anteriormente, assim como a melhora do sinal para do CPE/TiSi30-4Pic, que pode ser justificado pela presença dos grupamentos 4-Pic e sua estrutura eletrônica no material. Adicionalmente, a estrutura química deste material na presença de CoTsPc ancorado em sua estrutura mostra um pico de oxidação mais definido e mais intenso em $+0,805$ e um aumento significativo na intensidade da corrente de pico comparado com os demais eletrodos. Este comportamento pode ser atribuído as ligações conjugadas presentes na ftalocianina que ampliando o sinal voltamétrico de oxidação do PCP (DEMIR; SILAH; USLU, 2020), destacando por fim o melhor compromisso entre sinal voltamétrico e intensidade de corrente obtido com o eletrodo TiSi30-4Pic/CoTsPc.

Para compreender melhor estes resultados foram realizados novos estudos de EIS e CV frente as subseqüentes etapas de modificação nas diferentes arquiteturas eletródicas, comparando os seguintes sensores: CPE, CPE/TiSi30, CPE/TiSi30-4Pic e CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc. Os voltamogramas e espectros de EIS estão apresentados na Figura 43.

Figura 43 Voltamogramas cíclicos e espectros de EIS dos eletrodos CPE; CPE/TiSi30; CPE/TiSi30-4Pic e CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc utilizando a sonda $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em KCl 0,1 mol L^{-1}



Fonte: A autora.

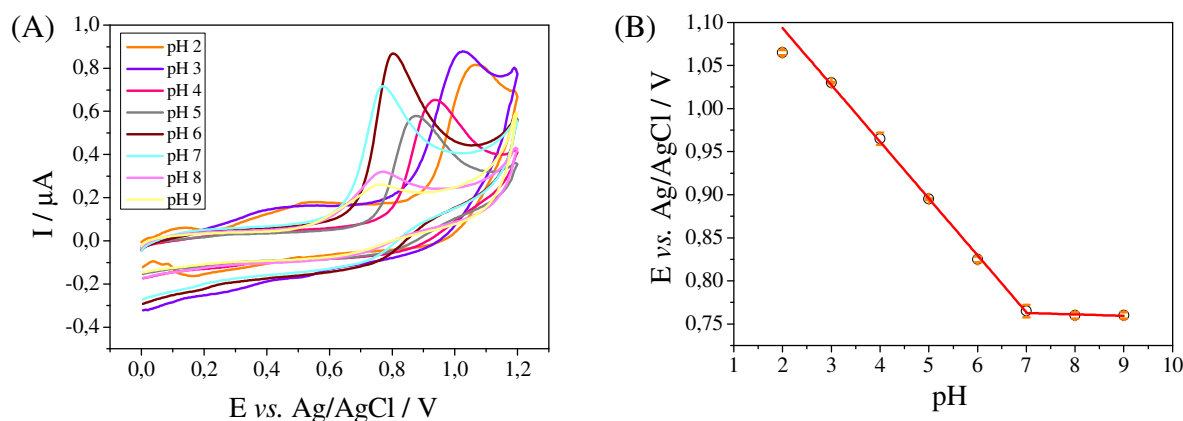
Em todos os espectros duas regiões puderam ser observadas. A primeira região, em baixas frequências, é relacionada ao processo de difusão e a segunda, em maiores frequências, é relacionada a resistência a transferência de carga. O menor semicírculo foi obtido para o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc em frequências mais altas, o que indica uma diminuição significativa da Rct quando comparados com os demais eletrodos. Os valores de Rct foram calculados sendo eles: CPE (6,0 $\text{k}\Omega$); CPE/TiSi30 (9,1 $\text{k}\Omega$); CPE/TiSi30-4Pic (0,5 $\text{k}\Omega$) e CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc (0,8 $\text{k}\Omega$). Observa-se e retorna-se aqui um ponto interessante, sobre o qual a RCT do eletrodo CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc ser muito próximo à TiSi10 (0,8 $\text{k}\Omega$) o que reforça que a presença do complexo facilita e melhora a transferência de carga no eletrodo, sendo uma forma de utilizar este artifício para a melhora da resposta analítica de sensores não tão promissores em um primeiro momento.

5.2.4.2 Estudos do comportamento eletroquímico, pH, eletrólito suporte e velocidade de varredura do PCP

Como mencionado anteriormente, as condições de pH são extremamente importantes e afetam diretamente detecções eletroanalíticas e também nos permite calcular a relação entre o número de prótons e o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação. Os

voltamogramas para o estudo de pH foram coletados na faixa de 2,0 a 9,0 unidades de pH em solução tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ e os voltamogramas estão apresentados na Figura 44(A).

Figura 44 (A) Voltamogramas cíclicos usando CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc em diferentes valores de pH (B) variação dos potenciais de pico de oxidação em função dos valores de pH do eletrólito solução tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



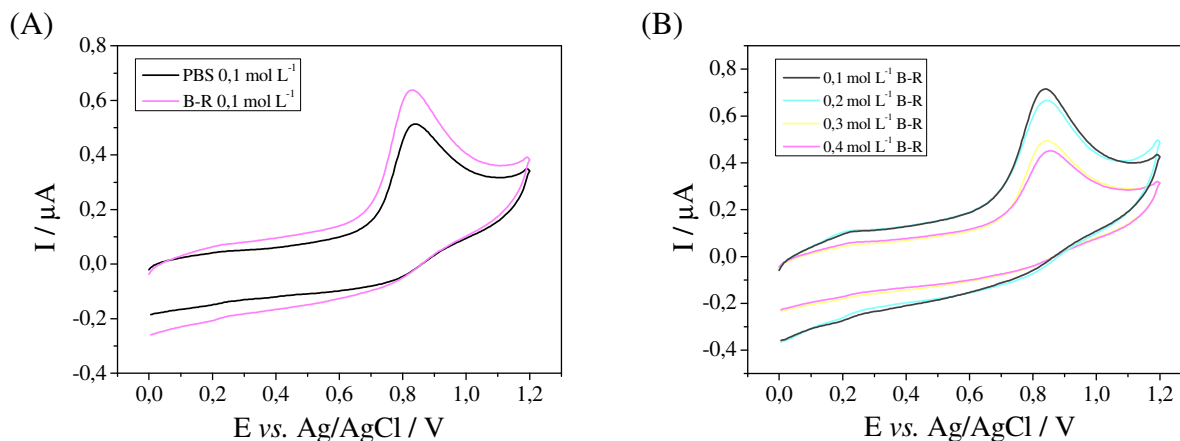
Fonte: A autora.

Analisando o comportamento dos voltamogramas em cada pH observa-se um deslocamento dos picos de oxidação para valores de potenciais mais negativos com o aumento do valor do pH, assim como a intensidade de corrente diminui com o aumento do pH. Assim, a condição de pH 6,0 foi escolhida para dar continuidade a estes estudos.

Duas relações lineares são observadas quando se plota os valores de potencial de pico de oxidação em função dos valores de pH, como mostra a Figura 44(B) sendo a equação da curva, da primeira relação linear definida como: $E / \text{V} = -0,065 \text{ pH} + 1,225$ ($R^2 = 0,993$). O slope de 65 mV pH^{-1} sugere um valor próximo do característico, o que indica uma razão de $m/n = 1,0$, considerando m o número de prótons e n o número de elétrons envolvidos na reação de oxidação do PCP (Bard et al., 2001).

A natureza do eletrólito suporte e sua concentração também são parâmetro muito importantes a serem investigados para aplicações eletroanalíticas, assim, a oxidação do PCP foi acompanhada por CV em solução tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ e em tampão fosfato salino 0,1 mol L⁻¹, ambos em pH 6,0. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 45(A). Foi observada uma melhor resposta para o tampão B-R e portanto, a otimização da concentração deste eletrólito suporte foi analisada, sendo a melhor resposta obtida em B-R 0,1 mol L⁻¹, como apresentam os voltamogramas da Figura 45(B).

Figura 45 Voltamogramas cíclicos utilizando o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc em (A) solução tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ e PBS 0,1 mol L⁻¹ e (B) diferentes concentrações de solução tampão B-R em pH 6,0; $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: A autora.

Após a otimização dos parâmetros iniciais para os estudos eletroanalíticos, ainda por CV, foi realizado o estudo de velocidade de varredura de 10 a 300 mV s^{-1} . Como apresentado nos voltamogramas na Figura 46(A), com o aumento da velocidade de varredura percebe-se o aumento da corrente e também o deslocamento do pico anódico. Para investigar o mecanismo de transporte de massa da solução à superfície do eletrodo, pode-se aplicar as seguintes equações, se:

(a) processos que são irreversíveis e controlados por difusão, são descritos pela Equação 1:

$$I_p = (2,99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} AD^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equação 1}$$

$$\log(I_p) = \log[(2,99 \times 10^5) n(\alpha n_a)^{\frac{1}{2}} AD^{\frac{1}{2}} \nu^{\frac{1}{2}} C] + \log(\nu^{\frac{1}{2}}) \quad \text{Equação 2}$$

$$\log(I_p) = \text{constante} + \frac{1}{2} \log(\nu) \quad \text{Equação 3}$$

$$\text{slope} = \frac{\partial \log I_p}{\partial \log \nu} = 0,5 \quad \text{Equação 4}$$

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

(b) já para processos que são irreversíveis e controlados por adsorção a equação que os descreve é a seguinte:

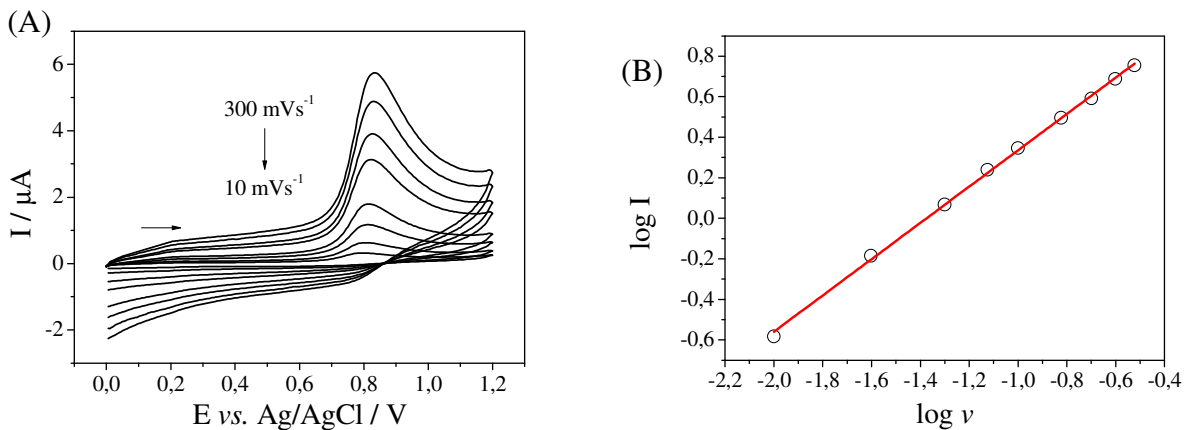
$$\log(I_p) = \log\left(\frac{n^2 F^2}{4RT} A \Gamma\right) + \log v \quad \text{Equação 5}$$

$$\log(I_p) = \text{constante} + \log v \quad \text{Equação 6}$$

$$\text{slope} = \frac{\partial \log I_p}{\partial \log v} = 1 \quad \text{Equação 7}$$

Assim, na Figura 46 (B) está o plot de $\log I$ em função de $\log v$, sendo a equação da reta expressa por $\log I = 0,895 \log v + 1,232$ ($R^2 = 0,9994$). O slope de 0,895, próximo a 1,0, apresenta o resultado típico de processos controlados por adsorção, sendo este o mecanismo envolvido na reação de oxidação do PCP e o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc.

Figura 46 Voltamogramas cíclicos em diferentes velocidades de varreduras utilizando o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc em solução tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ e PBS 0,1 mol L⁻¹ e (B) gráfico de $\log I$ versus $\log v$.



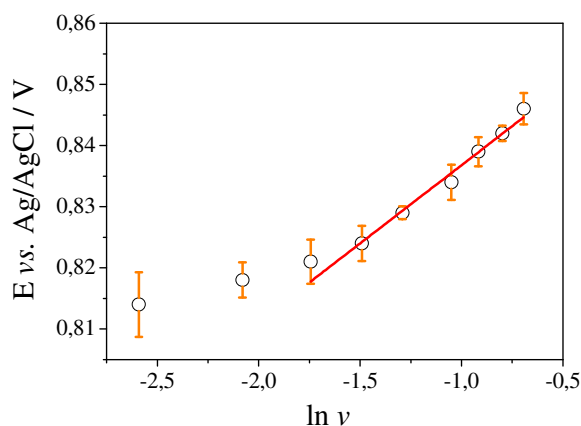
Fonte: A autora.

A abordagem de Laviron para sistemas irreversíveis indica que o potencial de pico é linearmente dependente do logaritmo natural da velocidade de varredura:

$$E_p = E^{o'} - \left(\frac{RT}{\alpha n F}\right) \ln\left(\frac{RT k_s}{\alpha n F}\right) + \left(\frac{RT}{\alpha n F}\right) \ln v \quad \text{Equação 8}$$

Assim uma relação linear entre o potencial de pico e o logaritmo natural da velocidade foi obtida e está apresentada na Figura 47 a equação da reta obtida é expressa por: $E_p = 0,8623 + 0,0255 \ln v$, $r = 9935$.

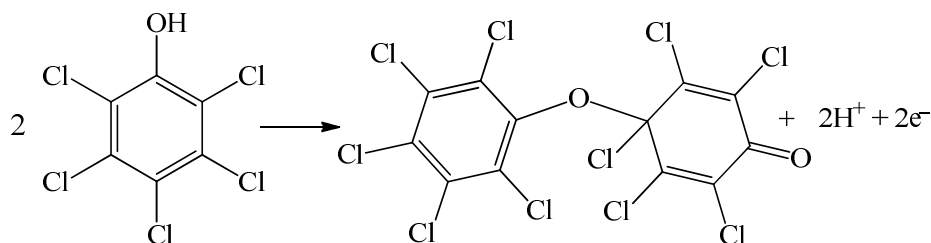
Figura 47 Gráfico do potencial de pico anódico versus $\ln v$



Fonte: A autora.

Assumindo o valor de $\alpha = 0,5$ e sendo o coeficiente angular de $0,0255 = RT/anF$, calcula-se o valor de $n = 2,26$, portanto o número de elétrons envolvidos no processo de oxidação do PCP é 2. Sugere-se por fim, que a oxidação do PCP na superfície do CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc ocorre com o envolvimento de dois mols de elétrons e dois mols de prótons. Corroborando com a proposta de mecanismo encontrada na literatura (CODOGNOTO; MACHADO; AVACA, 2003; XU *et al.*, 2014), apresentado no Esquema 2.

Esquema 2 Mecanismo de oxidação do PCP proposto sobre o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc

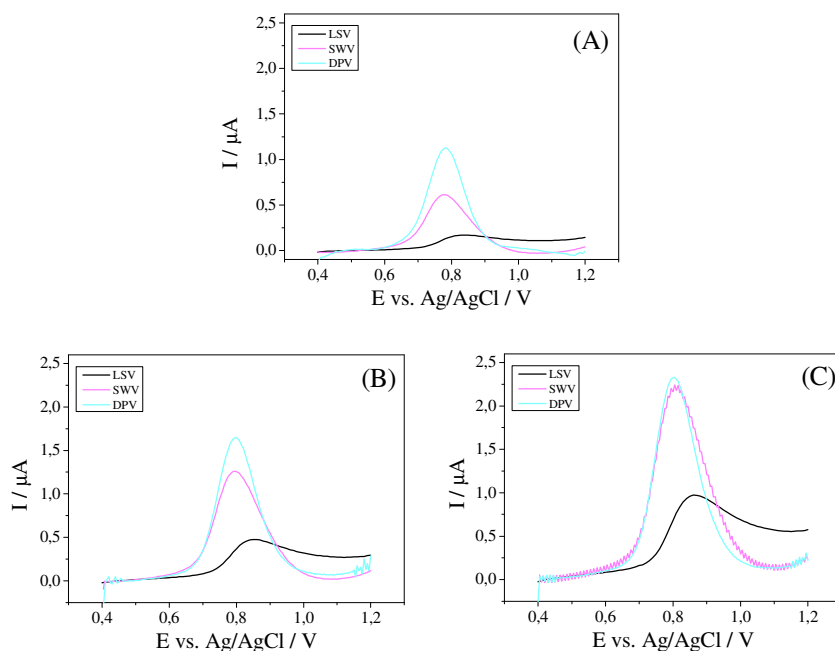


5.2.4.3 Seleção da técnica voltamétrica e otimização de seus parâmetros

Após o desenvolvimento destes estudos de otimização e comportamento do sistema eletroquímico, pode-se aplicar as condições ótimas para a verificação do comportamento do

sistema em diferentes técnicas eletroanalíticas. Foram testadas as seguintes técnicas: CV, SWV e DPV em três velocidades de varreduras diferentes: 20, 80, e 200 mV s^{-1} com as seguintes condições experimentais: 19,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de PCP em solução de tampão B-R 0,1 mol L^{-1} e em pH 6,0 e janela de potencial de 0,4 a 1,2 V. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 48.

Figura 48 Voltamogramas coletados em diferentes técnicas voltamétricas: LSV, SWV e DPV em diferentes velocidades de varredura: (A) $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$; (B) $v = 80 \text{ mV s}^{-1}$; (C) $v = 200 \text{ mV s}^{-1}$.

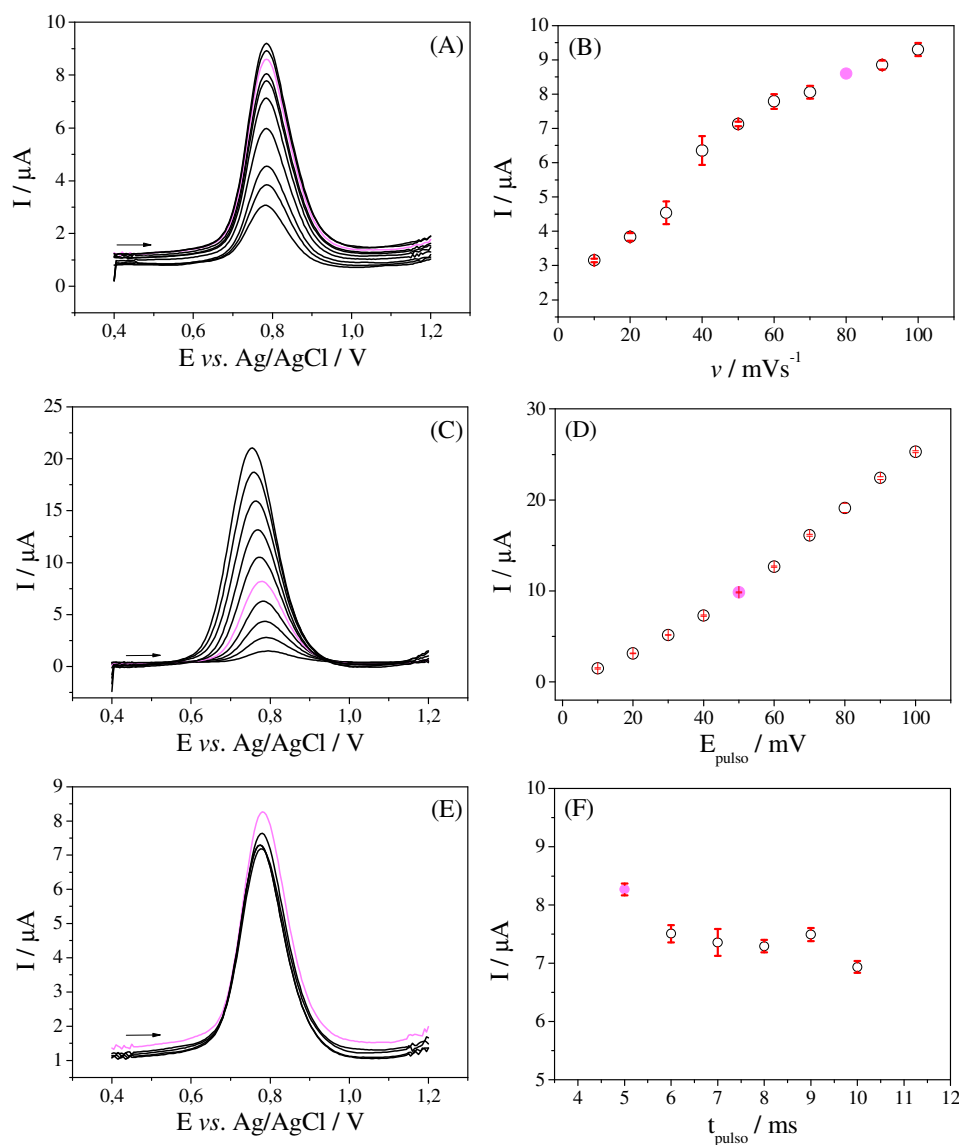


Fonte: A autora.

Nos três casos, a LSV não se mostrou sensível à oxidação do PCP, pois nesta técnica há uma maior contribuição de corrente capacitiva no sinal analítico, enquanto a DPV e a SWV apresentam melhores respostas pois efeitos de corrente capacitiva são minimizados devido a aplicação de pulsos, oferecendo maior sensibilidade. Também pode ser observado que em velocidades de varredura mais baixas a técnica que fornece o melhor compromisso entre a qualidade do sinal analítico e intensidade da corrente de pico é a DPV. Já em velocidades mais altas o aparecimento de ruído no sinal voltamétrico por SWV indica que a reação de oxidação possui cinética lenta (Bard et al., 2003). Assim, visando maior sensibilidade, a DPV foi escolhida para dar continuidade ao desenvolvimento aos estudos voltamétricos e, portanto, seus parâmetros foram otimizados e as melhores condições observadas foram: velocidade de

varredura = 80mV s^{-1} ; amplitude de pulso = 50 mV e por fim, o tempo de pulso = 5 ms . Os voltamogramas e gráficos relacionados a estas otimizações encontram-se na Figura 49.

Figura 49 Otimização dos parâmetros da DPV em $19,6\ \mu\text{mol L}^{-1}$ de PCP, tampão B-R $0,1\ \text{mol L}^{-1}$ em pH 6,0. (A) voltamogramas de pulso diferencial e (B) os dados correspondentes da variação da velocidade de varredura; (C) voltamogramas de pulso diferencial e (D) os dados correspondentes da variação da amplitude do pulso; (E) voltamogramas de pulso diferencial e (F) dados correspondentes da variação do tempo de aplicação do pulso.



Fonte: A autora.

Os parâmetros otimizados e escolhidos para dar continuidade do desenvolvimento do método eletroanalítico para determinação de PCP estão sumarizados na Tabela 12 a seguir.

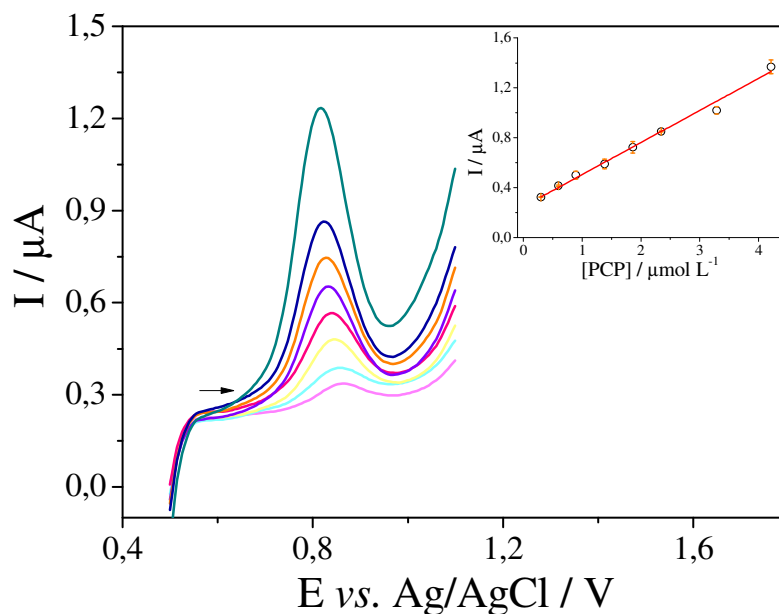
Tabela 12 Parâmetros experimentais estudados e escolhidos para o PCP sobre o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc.

Parâmetro	Intervalo	Selecionado
pH	2,0 – 9,0	6,0
Eletrólito suporte	B-R e PBS	B-R
Concentração do eletrólito suporte	0,1 – 0,5 mol L ⁻¹	0,1 mol L ⁻¹
Técnica voltamétrica	CV, SWV e DPV	DPV
Velocidade de varredura	10 mV s ⁻¹ – 100 mV s ⁻¹	80 mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	10 mV – 100 mV	50 mV
Tempo de pulso	5 s – 10 s	5 s

5.2.4.4 Construção das curvas de calibração para o PCP

Com a técnica voltamétrica escolhida e seus parâmetros otimizados, foram construídas curvas de calibração para determinação de PCP pelo método de adição de padrão, adicionando diferentes concentrações do analito em uma faixa de $0,99 \times 10^{-7}$ a $4,21 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Os voltamogramas apresentados na Figura 50 representam uma das triplicatas e no *inset* está apresentada a curva de calibração para o PCP.

Figura 50 Voltamogramas de pulso diferencial para diferentes concentrações de PCP na faixa de $0,99 \times 10^{-7}$ a $4,21 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ sobre o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc, em solução tampão B-R 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,0). Inset: curva de calibração média (n=3) para o PCP.



Fonte: A autora.

Nos voltamogramas é possível observar os picos de oxidação bem definidos com a intensidade de corrente aumentando linearmente com a concentração do analito, o que é comprovado pelo plot de corrente em função de concentração do PCP com sua equação linear expressa por: $I / \mu\text{A} = 0,257 [\text{PCP}] + 2,48 \times 10^{-7}$ ($R^2 = 0,992$). Os limites de detecção e quantificação foram calculados seguindo as seguintes expressões, de acordo com as recomendações IUPAC. Assim os valores obtidos foram de LOD = 29 nmol L⁻¹ e LOQ = 99 nmol L⁻¹. Na Tabela 13 estão sumarizados os parâmetros analíticos obtidos pela curva de calibração para a detecção do PCP, utilizando o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc.

Tabela 13 Parâmetros analíticos da curva de calibração para o PCP com CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc

Parâmetro	Valor
Potencial de pico / V	0,82
Faixa linear $\mu\text{mol L}^{-1}$	0,99 – 4,21
R ²	0,992
LOD / nmol L^{-1}	29
LOQ nmol L^{-1}	99

O valor calculado de LOD de 29 nmol L^{-1} indica que o sensor proposto, a partir das modificações, é capaz de detectar concentrações muito pequenas de PCP em meio aquoso, sendo adequado para o monitoramento de PCP em águas de rios, conforme a legislação de proteção ambiental vigente no Brasil (CONAMA).

Na Tabela 14 estão apresentados resultados de desempenho de outros trabalhos publicados na literatura, sobre sensores modificados quimicamente aplicados na determinação de PCP em diferentes amostras. Ao comparar os resultados de LOD destes outros sensores com o CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc, este último apresentou resultados bastante promissores para dar continuidade à aplicação como sensor de PCP em matrizes ambientais.

Tabela 14 Comparação entre a performance do CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc e outros sensores eletroquímicos.

Sensor eletroquímico	Técnica	Amostra	Faixa linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LOD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc	DPV	Água de rio	0,99 – 4,21	0,029	Este trabalho
CS/CPE	LSV	Vegetais	0,1 – 5,0	0,04	(XU <i>et al.</i> , 2014)
Ag-rGO/GCE	DPV	Vegetais	0,008 – 10,0	0,001	(WANG, Ling <i>et al.</i> , 2020)
CPE/CTAB	DPV	Solo	15,0 – 45,1	6,60	(ARSIM MALOKU <i>et al.</i> , 2020)
HZC/SPCE	Amperometria	Embalagem de alimentos	0,03 – 10,0	0,002	(ZHU <i>et al.</i> , 2020)
MWCNT-EP	SWV	-	0,2 – 12,0	0,991	(REMES <i>et al.</i> , 2012)
nano-TiO₂/GCE	SWV	Água de lago	0,05 – 7,50	0,01	(WU, 2009)
CuS NC/CS/GCE	CV	Água de lago	1,87 – 75,0	0,625	(ZOU <i>et al.</i> , 2013)
ZnSe QDs/MWNTs/GCE	DPV	Carne de peixe	0,08 to 4,0	0,002	(FENG <i>et al.</i> , 2015)

CS/CPE – eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana

Ag-rGO/GCE – eletrodo de carbono vítreo com nanocompósitos de óxido de grafeno com prata

CPE-CTAB – eletrodo de pasta de carbono com brometo de cetiltrimetilamônio

HZC/SPCE - eletrodo de carbono impresso em serigrafia feito em casa material com carbono mesoporoso derivado de estrutura de imidazolato zeolítico

MWCNT-EP - Eletrodo composto de nanotubos de carbono de paredes múltiplas e epóxi

nano-TiO₂-GCE – eletrodo de carbono vítreo com filme nano-TiO₂

CuS NC/CS/GCE – eletrodo de carbono vítreo com CuS nanocompositos em quitosana

ZnSe QDs/MWNTs/GCE – eletrodo de carbono vítreo com de nanotubos de carbono de paredes múltiplas decorados e pontos quânticos de ZnSe

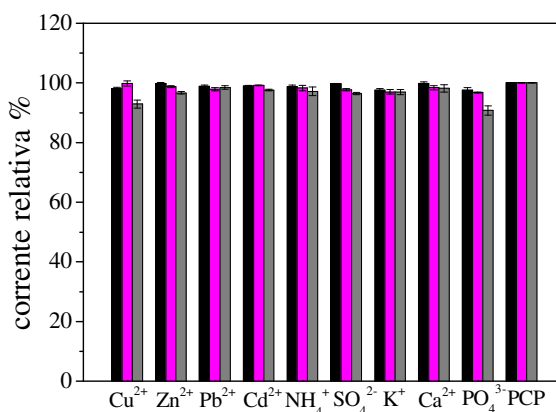
5.2.4.5 Repetibilidade, estabilidade e sensibilidade do CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc

Estudos de repetibilidade, estabilidade e seletividade foram feitos em triplicata, utilizando as condições otimizadas em $0,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PCP. Assim, a precisão foi avaliada pela repetibilidade intra-dia, realizando três medidas de oxidação do PCP no mesmo dia com três eletrodos construídos pela mesma metodologia, já a repetibilidade inter-dia foi avaliada a partir da medição de corrente em três dias consecutivos, também com três novos eletrodos. Os resultados obtidos demonstraram valores de RSD ($n = 3$) 5,3% e 6,9% para repetibilidade intra-dia e inter-dia respectivamente, valores que afirmam a boa precisão do CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc. A estabilidade do CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc foi testada por 60 dias com um RSD ($n = 3$) de 6,2%.

Os estudos de seletividade com compostos potencialmente interferentes foram realizados em duas etapas. A primeira consistiu em analisar uma possível variação do sinal de corrente de PCP na presença de uma série de íons encontrados em amostras de água de rio, sendo eles: Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , NH_4^+ , SO_4^{2-} , K^+ , PO_4^{3-} , Ca^{2+} em concentrações 5, 10 e 50 vezes maiores que a de PCP. As correntes relativas estão apresentadas na

Figura 51 e os resultados demonstram uma variação de corrente de oxidação de PCP menor que 10%, sendo o eletrodo seletivo ao PCP na presença destes íons.

Figura 51 Estudo de seletividade na presença de íons com potencial interferente. Gráfico das correntes relativas

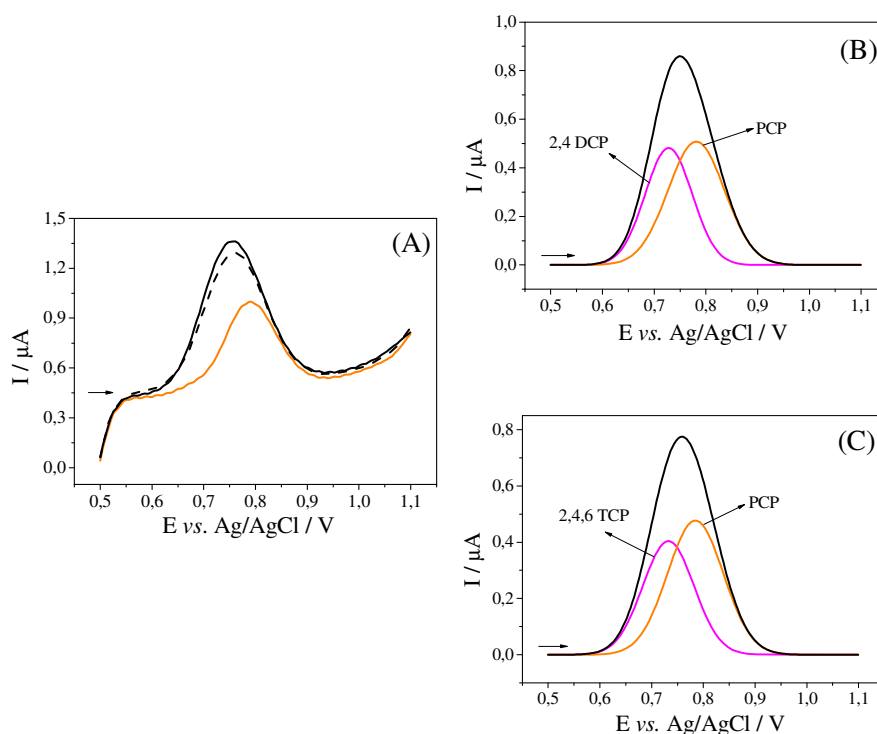


Fonte: A autora.

A segunda etapa de investigação da seletividade do CPE/TiSi30-4Pic/CoTsPc é relacionada ao monitoramento da corrente de oxidação do PCP na presença de dois compostos

com estrutura química semelhante, sendo as medidas realizadas pelos pares PCP e 2,4-DCP e o PCP e 2,4,6-TCP ambos os interferentes em concentrações 10 vezes maior que a de PCP. Os voltamogramas dos dois pares estão apresentados na Figura 52 (A). É observado um alargamento do pico de oxidação devido à soma das contribuições das correntes de PCP e 2,4-DCP ou 2,4,6-TCP. Esse alargamento é justificado devido ao potencial de oxidação dessas três espécies que, nessas condições experimentais, apresentam valores de potenciais de oxidação próximos. Felizmente, recursos matemáticos podem ser explorados no sentido de deconvoluir os dois sinais que se sobrepõem nesta medida para identificar a contribuição do potencial de pico. Os voltamogramas deconvoluidos e normalizados estão apresentados na Figura 52 (B) e (C) para os interferentes 2,4-DCP e 2,4,6-TCP respectivamente. Conclui-se que na presença destes interferentes a deconvolução é necessária para a obtenção de resultados confiáveis.

Figura 52 Voltamogramas de pulso diferencial na presença de $0,6 \mu\text{mol L}^{-1}$ de PCP na presença de 2,4-DCP e 2,4,6-TCP ambos em $5,9 \mu\text{mol L}^{-1}$ (A); voltamogramas após tratamento matemático de deconvolução normalizados do par PCP e 2,4-DCP (B) e do par PCP e 2,4,6-TCP em (C).



Fonte: A autora.

Em resumo o eletrodo modificado com o material TiSi30-4Pic/CoTsPc foi seletivo para PCP na presença de uma série de íons inorgânicos e com necessidade de tratamento

matemático na presença dos compostos de estrutura química semelhante 2,4-DCP ou 2,4,6-TCP, sendo assim o tal tratamento deve ser considerado de acordo com a composição da amostra.

5.2.4.6 *Determinação voltamétrica de PCP em amostras ambientais*

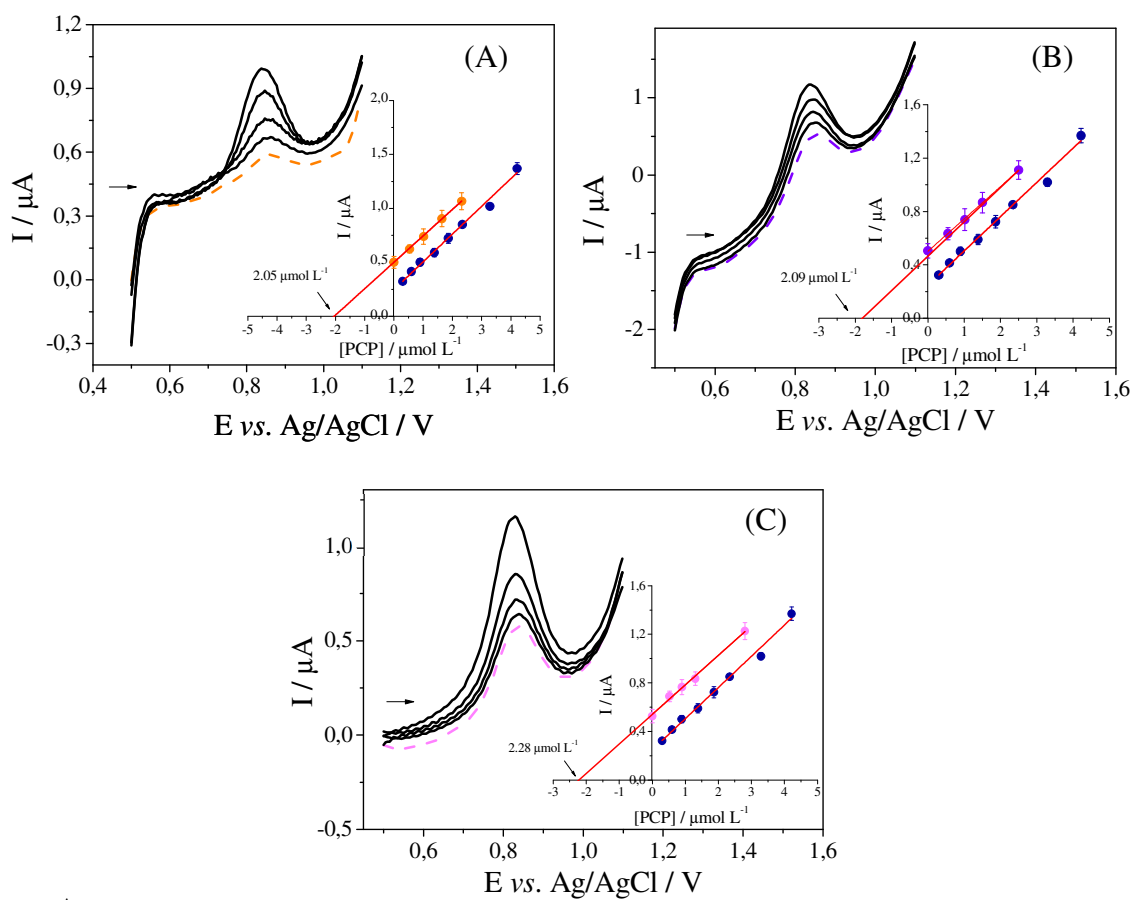
A amostra de água A1 foi coletada em um rio que fica ao lado de uma propriedade com cultivo regular de tabaco, contexto semelhante ao que o PCP é utilizado nas regiões de fronteira do sul do Brasil. Esta propriedade, em particular, não faz uso deste composto para controle de pragas, entretanto, pode-se utilizar destas amostras com a simulação da presença de PCP para determinação voltamétrica deste analito. Também foram analisadas duas amostras A2 e A3 coletadas em pontos diferentes da Lagoa da Conceição da cidade de Florianópolis.

Assim o método de adição de padrão foi aplicado em uma célula eletroquímica contendo 1,0 mL da amostra de água do rio e 9,0 mL de eletrólito suporte (B-R, pH = 6,0) e então a determinação voltamétrica do PCP foi realizada após o *spiking* da amostra. A

Figura 53 apresenta os voltamogramas, de uma das triplicatas, obtidos onde a linha tracejada laranja é referente à concentração inicial do *spike*.

Figura 53 Voltamogramas de pulso diferencial para análise de amostras de água com adição de PCP em diferentes concentrações. (A) A1, a linha pontilhada laranja é o voltamograma da amostra enriquecida com PCP; (B) A2, a linha pontilhada roxa é o voltamograma da amostra enriquecida com PCP, e (C) A3, a linha pontilhada rosa é o voltamograma da amostra

enriquecida com PCP. *Inset*: O gráfico de adição padrão correspondente para PCP variando de 0,5 a 2,3 $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=3$). Dados em azul: Gráfico de calibração na ausência da matriz.



Fonte: A autora.

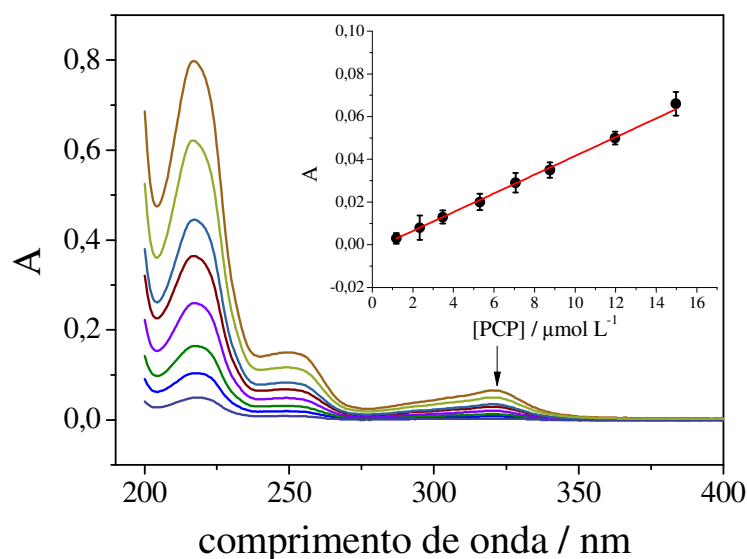
Os gráficos presentes nos *inset* da

Figura 53 mostram que a intensidade do pico de oxidação do PCP aumentam linearmente com as concentrações das sucessivas adições. As concentrações de PCP encontradas foram calculadas para: **A1** $20,50 \pm 0,03 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=3$) **A2** $20,90 \pm 0,08$ ($n=3$) e **A3** $22,80 \pm 0,05$ ($n=3$) considerando os fatores de diluição da célula eletroquímica.

O efeito da matriz foi analisado pela comparação dos *slopes* da curva de calibração, em matriz de água ultrapura, e da curva de adição de padrão sobre a matriz da amostra, sendo 0,257 e 0,244 respectivamente. Estes dados foram submetidos a um teste *F*, com o intuito de comparar a precisão entre os resultados obtidos pela curva de calibração em água ultrapura e eletrólito suporte e com a matriz da amostra e eletrólito suporte. Os valores de $F_{\text{teórico}}$ e de $F_{\text{calculado}}$ foi de 19,0 e 4,18, respectivamente, para o nível de 95% de confiança. Quando os valores de $F_{\text{calculado}}$ para as amostras são inferiores aos valores de $F_{\text{teórico}}$, isso indica que não há interferência de efeito de matriz nas análises realizadas.

A exatidão para a amostra A1 foi avaliada a partir da comparação com a técnica de espectrometria de absorção molecular e para as amostras A2 e A3 com HPLC. A faixa de concentração utilizada para a construção das curvas de calibração para as análises de absorção molecular foi de $1,18 \times 10^{-6}$ a $14,9 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e as soluções foram feitas em água ultrapura com pH 7,0. A Figura 54 apresenta os espectros para uma réplica das três curvas de calibração construídas.

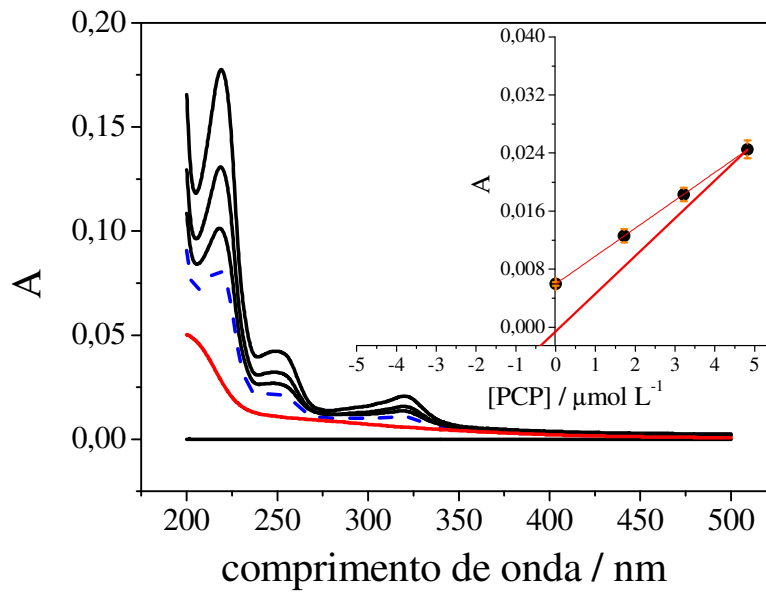
Figura 54 Espectros de absorção molecular em meio aquoso para uma faixa de concentração de PCP de $1,18 \times 10^{-6}$ a $14,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ em pH 7,0. Inset: curva de calibração média ($n=3$) para o PCP pelo acompanhamento da banda em 320 nm.



Fonte: A autora.

Observa-se nos espectros o aparecimento de três bandas características às transições eletrônicas presentes no PCP. A construção da curva de calibração foi realizada acompanhando a banda em 320 nm que é referente às transições $\pi-\pi^*$ do analito (MALARSKI *et al.*, 1982), mesmo sendo a banda de menor intensidade observada nestes espectros. Essa escolha é justificada devido ao aparecimento de interferentes na amostra que, apresentam transições eletrônicas nas regiões de 218 nm e 253 nm. Na Figura 55 estão apresentados os espectros de absorção molecular obtidos para determinação de PCP na amostra de rio, onde a linha vermelha confirma o aparecimento destes interferentes e corrobora com a justificativa da escolha da banda acompanhada. A concentração de PCP encontrada nessa amostra foi de $2,15 \pm 0,06$ $\mu\text{mol L}^{-1}$ ($n=3$).

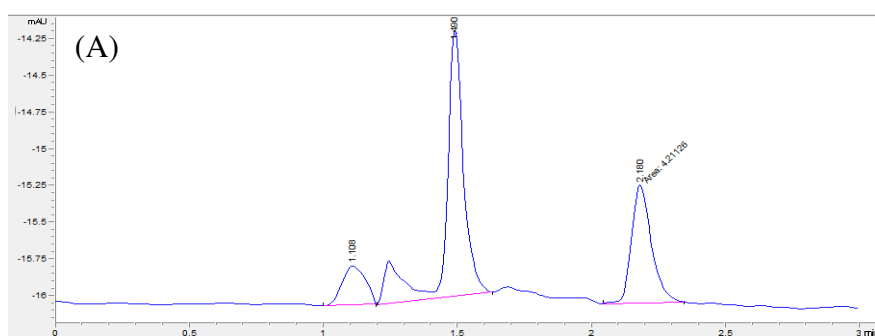
Figura 55 Espectros de absorção molecular na amostra de rio obtidos por adição de padrão em pH 7, sendo a linha vermelha referente ao branco da amostra, a linha pontilhada em azul a amostra fortificada com PCP e as demais referentes à adição de padrão. Inset: curva de adição de padrão média ($n=3$) para o PCP pelo acompanhamento da banda em 320 nm.

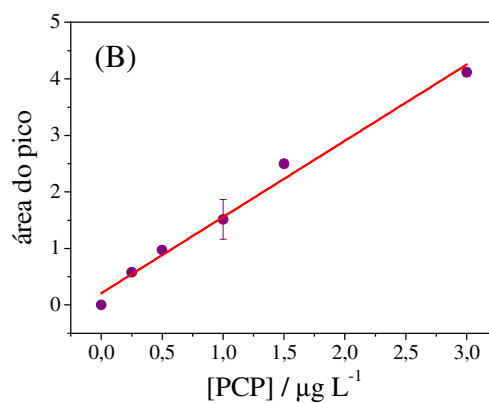


Fonte: A autora.

Para as amostras coletadas na Lagoa da Conceição, a exatidão foi avaliada por comparação com o HPLC-DAD. A curva de calibração foi construída na faixa de 0,18 e 2,25 $\mu\text{g L}^{-1}$. A Figura 56 (A) mostra o cromatograma para uma réplica e (B) a curva de calibração. As concentrações de PCP encontradas nas amostras A2 e A3 foram $23,40 \pm 1,71 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $23,40 \pm 0,80 \mu\text{mol L}^{-1}$ respectivamente e considerando os ajustes de diluição.

Figura 56 (A) Cromatograma simples obtido para quantificação de PCP em HPLC-DAD. O sinal em 2,10 minutos está relacionado com a contribuição do PCP em 303 nm. (B) O gráfico de calibração correspondente para PCP ($n=3$) em diferentes concentrações variando de 0,18 e 2,25 $\mu\text{g L}^{-1}$.





Fonte: A autora.

Por fim, os resultados dos testes de exatidão foram submetidos à análise estatística por meio do teste t, e a um nível de confiança de 95%, confirmando que não há diferença estatística significativa entre os dados obtidos pela determinação eletroanalítica em comparação aos obtidos pela absorção molecular e por HPLC-DAD. Portanto, considerando as características analíticas, o novo método eletroanalítico é uma alternativa para fins de detecção e triagem de PCP no monitoramento ambiental. Na

Tabela 15 estão apresentados os dados dos parâmetros estatísticos calculados para a determinação de PCP.

Tabela 15 Dados e parâmetros estatísticos relativos à determinação de PCP em amostra ambientais.

Amostra/Parâmetro	DPV	UV/Vis	HPLC	Recuperação %
A₁	< LOQ	< LOQ	-	-
Valor adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	20,00	20,00	-	-
Valor encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$) ^a	20,50 \pm 0,03	21,50 \pm 0,06	-	102,5
T _{cal} ^b	2,41	2,65	-	-
F _{cal} ^c	4,18	-	-	-
A₂		-	< LOQ	-
Valor adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	20,00	-	20,00	-
Valor encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$) ^a	20,90 \pm 0,08	-	23,40 \pm 1,71	104,7
T _{cal} ^b	0,91	-	3,65	-
F _{cal} ^c	7,06	-	-	-
A₃		-	< LOQ	-
Valor adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	20,00	-	20,00	-
Valor encontrado ($\mu\text{mol L}^{-1}$) ^a	22,80 \pm 0,05	-	23,40 \pm 0,80	114
T _{cal} ^b	0,80	-	3,65	-
F _{cal} ^c	1,16	-	-	-

^a $n = 3$ ^e $t_{\text{teórico}} = 4,30$ ^f $F_{\text{teórico}} = 19,00$

Finaliza-se aqui um importante capítulo e também esta tese, o qual confirma a hipótese de que os materiais sintetizados, quando utilizados para a modificação de eletrodos de pasta de carbono na determinação eletroanalítica de compostos orgânicos, apresentam sucesso com respaldo estatístico. Além disso, constata-se a ampliação de funcionalidades e melhoramento da resposta eletroanalítica dos materiais utilizando-os como suporte de complexos inorgânicos, melhorando a sensibilidade e permitindo a aplicação para monitoramento ambiental com sucesso.

5. Considerações finais

Este trabalho apresentou a síntese e caracterização de três novos xerogéis de titânia/silica com diferentes proporções de silício e titânio, utilizando o CPTMS que permitiu que estes xerogéis fossem submetidos a reações de substituição nucleofílica com o ligante 4-metilpiridina resultando em três materiais catiônicos inéditos na literatura. Todos os materiais foram testados como modificadores de eletrodos de pasta de carbono apresentando resposta na presença de sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$.

Os xerogéis amorfos apresentaram estruturas morfológicas e superficiais diferentes com o aumento da proporção de silício. As ligações interfaciais entre Ti-O-Si foram comprovadas por análises de XPS e propôs-se de que os grupamentos *n*-propil tendem a se organizar na superfície dos materiais, devido ao impedimento estérico por suas cadeias orgânicas. A estrutura morfológica dos xerogéis não foi comprometida após serem submetidos à reações de funcionalização com 4-Pic, sendo obtidos portanto, três novos materiais catiônicos. A incorporação do composto orgânico foi quantificada através de análises de CHN e confirmada através de cromatografia de íons cloreto. Análises de XPS confirma a manutenção das ligações interfaciais.

Eletrodos quimicamente modificados com os xerogéis e materiais sintetizados foram construídos e caracterizados por espectroscopia de impedância eletroquímica, sendo os resultados corroborados com as estruturas morfológicas e química dos materiais. O eletrodo com melhor resposta foi aplicado para a determinação de 2,4-DCP e o novo método eletroanalítico se demonstrou sensível e seletivo para amostras ambientais. Os limites de quantificação e detecção se enquadram aos limites de exigência das legislações brasileiras de monitoramento ambiental.

Por fim, o eletrodo que demonstrou menor resposta com o analito PCP teve seu material modificador submetido à incorporação com complexo CoTsPc, resultando na melhora de sua resposta eletroquímica e também comprovando outras possibilidades de funcionalidades a este material. Assim, este novo eletrodo foi aplicado para a determinação de PCP em amostras de relevância ambiental, sendo o novo método eletroanalítico sensível e seletivo para amostras ambientais e com exatidão verificada por espectrometria UV-Vis e HPLC-DAD.

Estes estudos mostram a potencialidade dos materiais de titânia/silica na modificação de novos eletrodos para monitoramento de agrotóxicos organoclorados em amostras com relevância ambiental.

REFERÊNCIAS

- AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL R. F. V. O ELETRÓLITO SUPORTE E SUAS MÚLTIPLAS FUNÇÕES EM PROCESSOS DE ELETRODO. **Química Nova**, vol. 27, no. 5, p. 813-817, 2004.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, vol. 25, no. 5, p. 835–841, 2002. .
- ARDUINI, F.; CINTI, S.; SCOGNAMIGLIO, V.; MOSCONE, D.; PALLESCHI, G. How cutting-edge technologies impact the design of electrochemical (bio)sensors for environmental analysis. A review. **Analytica Chimica Acta**, vol. 959, p. 15–42, 2017.
- ARENAS, L. T.; GAY, D. S. F.; MORO, C. C.; DIAS, S. L. P.; AZAMBUJA, D. S.; COSTA, T. M. H.; BENVENUTTI, E. V.; GUSHIKEM, Y. Brilliant yellow dye immobilized on silica and silica/titania based hybrid xerogels containing bridged positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane: Preparation, characterization and electrochemical properties study. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 112, no. 1–3, p. 273–283, 2008.
- ARGUELLO, J.; MAGOSSO, H. A.; LANDERS, R.; GUSHIKEM, Y. Electrocatalytic applications of a sol-gel derived cobalt phthalocyanine-dispersed carbon-ceramic electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 617, no. 1, p. 45–52, 2008.
- ARSIM MALOKU; BERISHA, L.; JASHARI, G.; ARBNESHI, T.; KALCHER, K. Enhancement Effect of Cetyltrimethylammonium Bromide on Electrochemical Determination of Chlorophenols using a Carbon Paste Electrode. **Journal of Analytical Chemistry**, vol. 75, no. 3, p. 358–365, 2020.
- BAI, X.; HUANG, X.; ZHANG, X.; HUA, Z.; WANG, C.; QIN, Q.; ZHANG, Q. TiO₂-graphene nanoparticle based electrochemical sensor for the bimodal-response detection of 4-chlorophenol. **RSC Advances**, vol. 4, no. 26, p. 13461–13468, 2014.
- BARICH, H.; CÁNOVAS, R.; DE WAEL, K. Electrochemical identification of hazardous phenols and their complex mixtures in real samples using unmodified screen-printed electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 904, p. 115878, 2022.

BAZYARI, A.; KHODADADI, A. A.; HAGHIGHAT MAMAGHANI, A.; BEHESHTIAN, J.; THOMPSON, L. T.; MORTAZAVI, Y. Microporous titania-silica nanocomposite catalyst-adsorbent for ultra-deep oxidative desulfurization. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 180, p. 65–77, 2016.

BEGHI, M.; CHIURLO, P.; COSTA, L.; PALLADINO, M.; PIRINI, M. F.; DONEGANI, I. G.; FUNZIONALI, G. M.; SALVO, V. S.; DONATO, S.; MILANO, M. Structural investigation of the silica-titania gel / glass transition. **Journal of Non-Crystalline Solids**. vol. 145, p. 175–179, 1992. .

BENVENUTTI, E. V.; MORO, C. C.; COSTA, T. M. H.; GALLAS, M. R. Materiais híbridos à base de sílica obtidos pelo método sol-gel. **Quimica Nova**, vol. 32, no. 7, p. 1926–1933, 2009.

BERNARDS, T. N. M.; VAN BOMMEL, M. J.; JANSEN, J. A. J. The Effect of HF in a Two-Step Sol-Gel Process of TEOS. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 13, no. 1–3, p. 749–752, 1998.

BOGGS, J. E. Theoretical Prediction of vibrational spectra: the harmonic force field and the vibrational spectrum of 4-methylpyridine. **Tethaedron** vol. 42, no. 5, 1986.

BRIGANTE, M.; SCHULZ, P. C. Remotion of the antibiotic tetracycline by titania and titania-silica composed materials. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 192, no. 3, p. 1597–1608, 2011.

BUTT, M. A.; TYSZKIEWICZ, C.; WOJTASIK, K.; KARASIŃSKI, P.; KAŹMIERCZAK, A.; PIRAMIDOWICZ, R. Subwavelength Grating Waveguide Structures Proposed on the Low-Cost Silica–Titania Platform for Optical Filtering and Refractive Index Sensing Applications. **International Journal of Molecular Sciences**, vol. 23, no. 12, 2022.

CALVO, A.; ANDRINI, L.; WILLIAMS, F. J.; REQUEJO, G. J. A. A. S. F. G. Controlling the local-ensemble structure in mesoporous hybrid titania-silica thin films containing aminopropyl groups. **Journal of Sol-Gel Science and Technology** (2022) , p. 172–184, 2022.

CODOGNOTO, L.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Selective oxidation of pentachlorophenol on diamond electrodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, vol. 33, no. 10, p. 951–957, 2003.

CODOGNOTO, L.; ZUIN, V. G.; DE SOUZA, D.; YARIWAKE, J. H.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Electroanalytical and chromatographic determination of pentachlorophenol and related molecules in a contaminated soil: A real case example. **Microchemical Journal**, vol. 77, no. 2, p. 177–184, 2004.

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

CROCOMO, P. Z. Paola zimmermann crocomo preparo de eletrodos à base de nanopartículas de prata e silsesquioxano aplicados à determinação de isômeros de nitrofenol. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, 2018.

DAVIS, R. J.; LIU, Z. Titania-Silica: A Model Binary Oxide Catalyst System. **Chemistry of Materials**, vol. 9, no. 11, p. 2311–2324, 1997.

DE BARROS, M. R.; BITTENCOURT, O. R.; CROCOMO, P. Z.; MAFRA, G.; CARASEK, E.; MAGOSSO, H. A.; JOST, C. L.; WINIARSKI, J. P. Adsorption of hazardous and noxious 4-nitrophenol by a silsesquioxane organic-inorganic hybrid material. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 99, no. 2, p. 402–412, 2021.

DEMIR, E.; SILAH, H.; USLU, B. Phthalocyanine Modified Electrodes in Electrochemical Analysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, p. 1–37, 2020.

DEON, M.; MORAWSKI, F. M.; PASSAIA, C.; DALMÁS, M.; LARANJA, D. C.; MALHEIROS, P. S.; NICOLODI, S.; ARENAS, L. T.; COSTA, T. M. H.; DE MENEZES, E. W.; BENVENUTTI, E. V. Chitosan-stabilized gold nanoparticles supported on silica/titania magnetic xerogel applied as antibacterial system. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, p. 1–10, 2018.

DEON, Monique; CALDAS, E. M.; SANTOS, D.; MENEZES, E. W. De; LUIS, S.; DIAS, P.; PEREIRA, M. B.; MARIA, T.; COSTA, H.; ARENAS, L. T.; BENVENUTTI, E. V. Mesoporous silica xerogel modified with bridged ionic silsesquioxane used to immobilize copper tetrasulfonated phthalocyanine applied to electrochemical determination of dopamine. **Journal of Solid State Electrochemistry**, p. 2095–2105, 2015.

DOMEÑO, C.; MUNIZZA, G.; NERÍN, C. Development of a solid-phase microextraction method for direct determination of pentachlorophenol in paper and board samples: Comparison with conventional extraction method. **Journal of Chromatography A**, vol. 1095, no. 1–2, p. 8–15, 2005.

DORSEY, W. C.; TCHOUNWOU, P. B. Pentachlorophenol-induced cytotoxic, mitogenic, and endocrine-disrupting activities in channel catfish, *Ictalurus punctatus*. **International journal of environmental research and public health**, vol. 1, no. 2, p. 90–99, 2004.

DURST, R. A. International Union of Pure and Applied Chemistry, Chemically modified electrodes: Recommended terminology and definitions. **Iupac**, vol. 69, no. 6, p. 1317–1323, 1997.

DYMERSKA, A.; ZIELIŃSKA, B.; SIELICKI, K.; CHEN, X.; MIJOWSKA, E. Porous silica matrix as an efficient strategy to boosted photocatalytic performance of titania/carbon composite. **Diamond and Related Materials**, vol. 125, no. March, 2022.

EL-HOSAINY, H.; EL-SHEIKH, S.; ISMAIL, A.; HAKKI, A.; DILLERT, R.; KILLA, H.; IBRAHIM, I.; BAHNEMANN, D. Highly Selective Photocatalytic Reduction of o-Dinitrobenzene to o-Phenylenediamine over Non-Metal-Doped TiO₂ under Simulated Solar Light Irradiation. **Catalysts**, vol. 8, no. 12, p. 641, 2018.

ERK, N. A reusable and sensitive electrochemical sensor for determination of Allura red in the presence of Tartrazine based on functionalized nanodiamond @ SiO₂ @ TiO₂; an electrochemical and molecular docking investigation. vol. 164, 2022.

FASCIO, M.; LOPES, W. A. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, vol. 27, no. 4, p. 670–673, 2004.

FATTORI, N.; MARONEZE, C. M.; MAGOSSO, H. A.; KHOLIN, Y. V.; GUSHIKEM, Y. Highly-controlled grafting of mono and dicationic 4,4'-bipyridine derivatives on SBA-15 for potential application as adsorbent of CuCl₂ from ethanol solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 384, no. 1, p. 137–142, 2012.

FAUSTINI, M.; NICOLE, L.; RUIZ-HITZKY, E.; SANCHEZ, C. History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications. **Advanced**

Functional Materials, vol. 28, no. 27, p. 1–30, 2018.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A.; SANTA, U. F. De; AVEIRO, U. De. 2013 - Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. vol. 59, p. 620–632, 2013. .

FENG, S.; YANG, R.; DING, X.; LI, J.; GUO, C.; QU, L. Sensitive electrochemical sensor for the determination of pentachlorophenol in fish meat based on ZnSe quantum dots decorated multiwall carbon nanotubes nanocomposite. **Ionics**, vol. 21, no. 12, p. 3257–3266, 2015.

FOLHES, R. T. A dominância do paradigma tecnológico mecânico-químico-genético nas políticas para o desenvolvimento da bioeconomia na Amazônia. **NÚCLEO DE ALTOS ESTUDOS AMAZÔNICOS**, vol. 31, no. 540, p. 1–25, 2022. .

GADALLA, A. M.; YUN, S. J. Characterization of gels prepared from silicon ethoxide in presence of HCl and HF. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 143, p. 121–132, 1992.

GAIDAU, C.; PETICA, A.; IGNAT, M.; POPESCU, L. M.; PITICESCU, R. M.; TUDOR, I. A.; PITICESCU, R. R. Preparation of silica doped titania nanoparticles with thermal stability and photocatalytic properties and their application for leather surface functionalization. **Arabian Journal of Chemistry**, vol. 10, no. 7, p. 985–1000, 2017.

GAO, F.; LU, W.; LIU, H.; LI, J.; CHEN, L. Dispersive liquid–liquid microextraction of five chlorophenols in water samples followed by determination using capillary electrophoresis. **Electrophoresis**, vol. 39, no. 19, p. 2431–2438, 2018.

GAO, X.; WACHS, I. E. Titania-silica as catalysts: Molecular structural characteristics and physico-chemical properties. **Catalysis Today**, vol. 51, no. 2, p. 233–254, 1999.

GAO, X.; WACHS, I. E. Titania±silica as catalysts: molecular structural characteristics and physico-chemical properties. **Catalysis Today**, vol 51, p. 233-254, 1999.

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

GIMÉNEZ, J.; BAÑOS, M. A.; ESPLUGAS, S.; GARCÍA-MOLINA, V.; PERA-TITUS, M. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review.

Applied Catalysis B: Environmental, vol. 47, no. 4, p. 219–256, 2003.

GONG, Q.; LIU, Y.; DANG, Z. Core-shell structured Fe₃O₄@GO@MIL-100(Fe) magnetic nanoparticles as heterogeneous photo-Fenton catalyst for 2,4-dichlorophenol degradation under visible light. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 371, p. 677–686, 2019.

GÖSSL, D.; SINGER, H.; CHIU, H. Y.; SCHMIDT, A.; LICHTNECKER, M.; ENGELKE, H.; BEIN, T. Highly active enzymes immobilized in large pore colloidal mesoporous silica nanoparticles. **New Journal of Chemistry**, vol. 43, no. 4, p. 1671–1680, 2019.

HE, Z. W.; LIU, X. Q.; GOU, J.; WANG, Y. Y. Structural characteristic and thermal stability of nanoporous SiO₂ low-*k* thin films prepared by sol–gel method with catalyst HF. vol. 128, p. 168–173, 2006a.

HE, Z. W.; LIU, X. Q.; GOU, J.; WANG, Y. Y. Structural characteristic and thermal stability of nanoporous SiO₂ low-*k* thin films prepared by sol-gel method with catalyst HF. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, vol. 128, no. 1–3, p. 168–173, 2006b.

HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, vol. 90, no. 1, p. 33–72, 1990.

HENDRIX, Y.; LAZARO, A.; YU, Q. L.; BROUWERS, H. J. H. Influence of synthesis conditions on the properties of photocatalytic titania-silica composites. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 371, no. October 2018, p. 25–32, 2019.

HUANG, H.; WANG, M.; WANG, Y.; LI, X.; NIU, Z.; WANG, X.; SONG, J. Electrochemical determination of 2,4-dichlorophenol by using a glassy carbon electrode modified with molybdenum disulfide, ionic liquid and gold/silver nanorods. **Microchimica Acta**, vol. 185, no. 6, 2018.

HUCK-IRIART, C.; MORALES, N. J.; HERRERA, M. L.; CANDAL, R. J. Micro to mesoporous SiO₂xerogels: the effect of acid catalyst type in sol–gel process. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 102, no. 1, p. 197–207, 2022.

INADA, M.; ENOMOTO, N.; HOJO, J. Fabrication and structural analysis of mesoporous

silica-titania for environmental purification. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 182, p. 173–177, 2013.

INGEMAR ODENBRAND, C. U.; LARS, S.; ANDERSSON, T.; ANDERSSON, L. A. H.; BRANDIN, J. G. M.; BUSCA, G. Characterization of silica-titania mixed oxides. **Journal of Catalysis**, vol. 125, no. 2, p. 541–553, 1990.

IWAMOTO, S.; IWAMOTO, S.; INOUE, M. XANES and XPS Study of Silica-Modified Titanias Prepared by the Glycothermal Method. no. 2, p. 650–655, 2005.

JAMWAL, H. S.; KUMARI, S.; CHAUHAN, G. S.; AHN, J. H.; SUBBA REDDY, N. New silica-titania based polymeric hybrid materials for the removal of Cu(II) ions from their aqueous solutions. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 4, no. 2, p. 2518–2528, 2016.

JITTIARPORN, P.; BADILESCU, S.; AL SAWAFTA, M. N.; SIKONG, L.; TRUONG, V. Van. Electrochromic properties of sol–gel prepared hybrid transition metal oxides – A short review. **Journal of Science: Advanced Materials and Devices**, vol. 2, no. 3, p. 286–300, 2017.

JORGETTO, A. de O.; MILBRAT, A.; SCHNEIDER, J. F.; LI, Z.; GIAMMARIA, G.; SAEKI, M. J.; GIANETI, T. M. R.; LIMA, G. P. P.; PEDROSA, V. de A.; MUL, G.; CASTRO, G. R. de. Magnetically-extractable hybrid of magnetite, mesoporous silica and titania for the photo-degradation of organic compounds in water. **Applied Surface Science**, vol. 457, no. November 2017, p. 121–133, 2018.

JOSÉ, N. M.; SANCHEZ DE ALMEIDA PRADO, L. A. Materiais híbridos orgânico-inorgânicos: Preparação e algumas aplicações. **Química Nova**, vol. 28, no. 2, p. 281–288, 2005.

JOSEPHSOHN, N. S.; KUNTZ, K. W.; SNAPPER, M. L.; HOVEYDA, A. H.; HILL, C.; AUGUST, R. V. Mechanism of Enantioselective Ti-Catalyzed Strecker Reaction: Peptide-Based Metal Complexes as Bifunctional Catalysts. no. i, p. 11594–11599, 2001.

KARUPPUSAMY, I.; SHANMUGAM, S.; BRINDHADEVI, K.; S ALSALHI, M.; DEVANESAN, S.; SURENDIRAN, M.; LAN CHI, N. T. Investigation of photocatalytic performance of titania based hybrid nanocomposite structure for dilapidation of organic contaminants. **Food and Chemical Toxicology**, vol. 168, no. August, p. 113335, 2022.

KAUSHIK, R.; SINGH, P. K.; HALDER, A. Modulation strategies in titania photocatalyst for energy recovery and environmental remediation. **Catalysis Today**, vol. 384–386, no. June 2021, p. 45–69, 2022.

KLEIN, S.; THORIMBERT, S.; MAIER, W. F. Amorphous microporous titania-silica mixed oxides: Preparation, characterization, and catalytic redox properties. **Journal of Catalysis**, vol. 163, no. 2, p. 476–488, 1996.

KOOHI MOFTAKHARI ESFAHANI, M.; ALAVI, S. E.; CABOT, P. J.; ISLAM, N.; IZAKE, E. L. Application of Mesoporous Silica Nanoparticles in Cancer Therapy and Delivery of Repurposed Anthelmintics for Cancer Therapy. **Pharmaceutics**, vol. 14, no. 8, p. 1579, 2022.

KOVALCHUK, T.; SFIHI, H.; KOSTENKO, L.; ZAITSEV, V.; FRAISSARD, J. Preparation, structure and thermal stability of onium- and amino-functionalized silicas for the use as catalysts supports. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 302, no. 1, p. 214–229, 2006.

LARANJO, M. T.; MORAWSKI, F. M.; DIAS, S. L. P.; BENVENUTTI, E. V.; ARENAS, L. T.; COSTA, T. M. H. Silica/titania graphite composite modified with chitosan and tyrosinase employed as a sensitive biosensor for phenolic compounds. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 30, no. 12, p. 2660–2671, 2019.

LARANJO, M. T.; RICARDI, N. C.; ARENAS, L. T.; BENVENUTTI, E. V.; DE OLIVEIRA, M. C.; BUCHNER, S.; SANTOS, M. J. L.; COSTA, T. M. H. Influence of ball milling on textural and morphological properties of TiO₂ and TiO₂/SiO₂ xerogel powders applied in photoanodes for solar cells. **Journal of Solid State Electrochemistry**, vol. 20, no. 6, p. 1731–1741, 2016.

LAVIRON, E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, vol. 52, no. 3, p. 355–393, May 1974.

LI, J.; MIAO, D.; YANG, R.; QU, L.; HARRINGTON, P. D. B. Synthesis of poly(sodium 4-styrenesulfonate) functionalized graphene/cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) nanocomposite and its application in electrochemical oxidation of 2,4-dichlorophenol. **Electrochimica Acta**, vol. 125, p. 1–8, 2014.

LIANG, Y.; YU, L.; YANG, R.; LI, X.; QU, L.; LI, J. High sensitive and selective graphene oxide/molecularly imprinted polymer electrochemical sensor for 2,4-dichlorophenol in water. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 240, p. 1330–1335, 2017.

LIN, Y.; WANG, T.; JIN, Y. Surface characteristics of hydrous silica-coated TiO₂ particles. **Powder Technology**, p. 194–198, 2002.

LIU, X.; LIU, X.; SHAN, J.; HUAI, J.; YANG, H.; YAN, X. Synthesis of amorphous mesoporous TiO₂-SiO₂ and its excellent catalytic performance in oxidative desulfurization. vol. 123, 2021.

LOPES-FERREIRA, M.; MALESKI, A. L. A.; BALAN-LIMA, L.; BERNARDO, J. T. G.; HIPOLITO, L. M.; SENI-SILVA, A. C.; BATISTA-FILHO, J.; FALCAO, M. A. P.; LIMA, C. Impact of Pesticides on Human Health in the Last Six Years in Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, vol. 19, no. 6, 2022.

LOW, J.; CHENG, B.; YU, J. Surface modification and enhanced photocatalytic CO₂ reduction performance of TiO₂: a review. **Applied Surface Science**, vol. 392, p. 658–686, 2017.

LU, X.; LI, M.; HOANG, S.; SUIB, S. L.; GAO, P. X. Solvent effects on the heterogeneous growth of TiO₂ nanostructure arrays by solvothermal synthesis. **Catalysis Today**, vol. 360, no. March 2020, p. 275–283, 2021.

MA, Y.; XIE, X.; YANG, W.; YU, Z.; SUN, X.; ZHANG, Y.; YANG, X.; KIMURA, H.; HOU, C.; GUO, Z.; DU, W. Recent advances in transition metal oxides with different dimensions as electrodes for high-performance supercapacitors. **Advanced Composites and Hybrid Materials**, vol. 4, no. 4, p. 906–924, 2021.

MACWAN, D. P.; DAVE, P. N.; CHATURVEDI, S. A review on nano-TiO₂ sol-gel type syntheses and its applications. **Journal of Materials Science**, vol. 46, no. 11, p. 3669–3686, 2011.

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**, vol. 303, no. 1, p. 18–24, 2006.

MAHMOODI, N. M.; NAJAFI, F. Synthesis, amine functionalization and dye removal ability of titania/silica nano-hybrid. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 156, p. 153–160, 2012.

MAHY, J. G.; PAEZ, C. A.; CARCEL, C.; BIED, C.; TATTON, A. S.; DAMBLON, C.; HEINRICH, B.; WONG CHI MAN, M.; LAMBERT, S. D. Porphyrin-based hybrid silica-titania as a visible-light photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 373, p. 66–76, 2019.

MALARSKI, Z.; ROEPENK, M.; SOBCZYK, L.; GRECH, E. Dielectric and spectroscopic studies of pentachlorophenol-amine complexes. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 86, no. 3, p. 401–406, 1982.

MELO, T. da S. the Ideology Behind the Agribusiness Term. **Revista Pegada**, vol. 19, no. 2, p. 84–113, 2018. .

MINISTÉRIO DA SAÚDE. **Relatório Nacional de Vigilância em Saúde de Populações Expostas a Agrotóxicos**, 2016.

MO, S.; CHING, W. Y. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. **PHYSICAL REVIEW B**, vol. 51, no. 19, p. 23–32, 1995.

MOHD ADNAN, M. A.; AMIR, M. N. I.; YUSOF HAMID, M. R. Y.; JOHAN, M. R.; MUHD JULKAPLI, N. Photoactive chitosan–titania multilayer assembly for oxidative dye degradation. **Journal of Materials Science**, vol. 57, no. 26, p. 12377–12392, 2022.

MORAWSKI, F. de M.; DEON, M.; NICOLODI, S.; DE MENEZES, E. W.; COSTA, T. M. H.; DIAS, S. L. P.; BENVENUTTI, E. V.; ARENAS, L. T. Magnetic silica/titania xerogel applied as electrochemical biosensor for catechol and catecholamines. **Electrochimica Acta**, vol. 264, p. 319–328, 2018.

MORAWSKI, F. de M.; XAVIER, B. B.; VIRGILI, A. H.; CAETANO, K. dos S.; DE MENEZES, E. W.; BENVENUTTI, E. V.; COSTA, T. M. H.; ARENAS, L. T. A novel electrochemical platform based on mesoporous silica/titania and gold nanoparticles for simultaneous determination of norepinephrine and dopamine. **Materials Science and Engineering C**, vol. 120, p. 111646, 2021.

MOROSANOVA, E. I. Silica–Titania Sol–Gel Materials: Synthesis and Analytical Applications. **Journal of Analytical Chemistry**, vol. 73, no. 11, p. 1043–1052, 2018.

MOROSANOVA, Elena I. Silica and silica-titania sol-gel materials: Synthesis and analytical application. **Talanta**, vol. 102, p. 114–122, 2012.

MOSMANN, MARCELO PRETTO; ALBUQUERQUE, LETÍCIA; BARBIERI, I. B. Agrotóxicos e direitos humanos no contexto global: o Brasil em risco de retrocesso? **Revista de Direito Internacional**, vol. 16, no. 2, p. 150–167, 2019. .

MURALI, S.; LEE, S. P.; BIRNIE, D. P. The importance of silica morphology in silica-titania composites with dye sensitized solar functionality. **Thin Solid Films**, vol. 537, p. 80–84, 2013.

NESAKUMAR, N.; GUMPU, M. B.; NAGARAJAN, S.; RAMANUJAM, S.; RAYAPPAN, J. B. B. Simultaneous voltammetric determination of captan, carbosulfan, 2,3,7,8-tetrachlorodibenzodioxin and pentachlorophenol in groundwater by ceria nanospheres decorated platinum electrode and chemometrics. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, vol. 109, p. 130–136, 2017.

NGUYEN, M. B.; HONG, T.; THU, T.; NGOC, T. An electrochemical sensor based on copper-based metal–organic framework-reduced graphene oxide composites for determination of 2,4-dichlorophenol in water. **RSC Advances**, vol. 10, p. 42212–42220, 2020.

NIPHADKAR, P. S.; CHITALE, S. K.; SONAR, S. K.; DESHPANDE, S. S.; JOSHI, P. N.; AWATE, S. V. Synthesis, characterization and photocatalytic behavior of TiO₂-SiO₂ mesoporous composites in hydrogen generation from water splitting. **Journal of Materials Science**, vol. 49, no. 18, p. 6383–6391, 2014.

NOTA TÉCNICA SOBRE A REAVALIAÇÃO TOXICOLÓGICA DO INGREDIENTE ATIVO PENTACLOROFENOL E SEUS SAIS I – INTRODUÇÃO O PENTACLOROFENOL -PCF É UTILIZADO NO BRASIL, NA FORMA DE SAIS (PENTACLOROFENATO DE SÓDIO) COMO PRESERVANTE DE MADEIRA COM AÇÃO ALGICIDA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária, Gerência Geral de Toxicologia**, 2006.

PAULO WINIARSKI, J.; REGINATO DE BARROS, M.; SCHMITT WECKER, G.; RÉGIS NAGURNIAK, G.; LUIS TAMME PARREIRA, R.; FERREIRA AFFELDT, R.;

APARECIDA PERALTA, R.; LUISA JOST, C. A novel hybrid organic-inorganic silsesquioxane and cobalt(II) tetrasulphophthalocyanine material as an efficient electrochemical sensor for the simultaneous determination of the anti-hypertensive nifedipine and its metabolite †. **J. Mater. Chem. C**, vol. 8, p. 6839, 2020.

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**, vol. 333, no. 1, p. 61–67, 2004.

PRICE, M. and W. K. **Rocks And Minerals**. Dorling Kindersley, 2005.

RAJABI, M.; BARFI, B.; ASGHARI, A.; NAJAFI, F.; ARAN, R. Hybrid Amine-Functionalized Titania/Silica Nanoparticles for Solid-Phase Extraction of Lead, Copper, and Zinc from Food and Water Samples: Kinetics and Equilibrium Studies. **Food Analytical Methods**, vol. 8, no. 4, p. 815–824, 2015.

RAMANATHAN, S.; ELANTHAMILAN, E.; OBADIAH, A.; DURAIRAJ, A.; SANTHOSHKUMAR, P.; MERLIN, J. P.; RAMASUNDARAM, S.; VASANTHKUMAR, S. Development of a electrochemical sensor for the detection of 2,4-dichlorophenol using a polymer nanocomposite of rGO. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 2019.

RASALINGAM, S.; KIBOMBO, H. S.; WU, C. M.; PENG, R.; BALTRUSAITIS, J.; KOODALI, R. T. Competitive role of structural properties of titania-silica mixed oxides and a mechanistic study of the photocatalytic degradation of phenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, vol. 148–149, p. 394–405, 2014.

RAZA, A.; REHMAN, R.; BATOOL, M. Recent Review of Titania-Clay-Based Composites Emerging as Advanced Adsorbents and Photocatalysts for Degradation of Dyes over the Last Decade. **Adsorption Science and Technology**, 2022.

REALE, E.; LEYVA, A.; CORMA, A.; MARTÍNEZ, C.; GARCÍA, H.; REY, F. A fluoride-catalyzed sol-gel route to catalytically active non-ordered mesoporous silica materials in the absence of surfactants. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 15, no. 17, p. 1742–1754, 2005.

REGINATO DE BARROS, M.; RÔVERE BITTENCOURT, O.; ZIMMERMANN

CROCOMO, P.; MAFRA, G.; CARASEK, E.; APARECIDA MAGOSSO, H.; LUISA JOST, C.; PAULO WINIARSKI, J. Adsorption of hazardous and noxious 4-nitrophenol by a silsesquioxane organic-inorganic hybrid material. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 99, p. 402–412, 2021.

RELATÓRIO NACIONAL DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE DE POPULAÇÕES EXPOSTAS A AGROTÓXICOS RELATÓRIO NACIONAL DE VIGILÂNCIA EM SAÚDE DE POPULAÇÕES EXPOSTAS A AGROTÓXICOS, 2016.

REMES, A.; POP, A.; MANEA, F.; BACIU, A.; PICKEN, S. J.; SCHOONMAN, J. Electrochemical determination of pentachlorophenol in water on a multi-wall carbon nanotubes-epoxy composite electrode. **Sensors (Switzerland)**, vol. 12, no. 6, p. 7033–7046,

RIBICKI, A. C.; CHEMIN, B. G.; VAN HAANDEL, V. J.; WINIARSKI, J. P.; DE CASTRO ROZADA, T.; PESSOA, C. A.; ESTRADA, R. A.; FIORIN, B. C.; FUJIWARA, S. T. Sol gel synthesis of 3-n-propyl(4-aminomethyl)pyridinium silsesquioxane chloride and the enhanced electrocatalytic activity of LbL films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 87, no. 1, p. 216–229, 2018.

RODRÍGUEZ AVENDAÑO, R. G.; DE LOS REYES, J. A.; VIVEROS, T.; MONTOYA DE LA FUENTE, J. A. Synthesis and characterization of mesoporous materials: Silica-zirconia and silica-titania. **Catalysis Today**, vol. 148, no. 1–2, p. 12–18, 2010.

SAKKA, S. **Handbook Sol-Gel Science and Technology**, 2008.

SALAUDEEN, T.; OKOH, O.; OKOH, A. Performance assessment of wastewater treatment plants with special reference to phenol removal. **International Journal of Environmental Science and Technology**, vol. 16, no. 1, p. 401–412, 2019.

SALTUK, Ö.; BAHAR, B.; YOLA, B.; KARAMAN, C.; ATAR, N.; LÜTFI, M. Electrochemical α - fetoprotein immunosensor based on - Fe₃O₄ NPs @ covalent organic framework decorated gold nanoparticles and magnetic nanoparticles including - SiO₂ @ TiO₂. **Microchimica Acta**, 2022.

SANTANA, E. R.; DE LIMA, C. A.; PIOVESAN, J. V.; SPINELLI, A. An original ferroferric oxide and gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode for the determination of bisphenol A. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 240, p. 487–496, 2017.

SHARMA, S.; SINGH, N.; TOMAR, V.; CHANDRA, R. A review on electrochemical detection of serotonin based on surface modified electrodes. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 107, p. 76–93, 2018.

SHEHATA, M.; AZAB, S. M.; FEKRY, A. M.; AMEER, M. A. Nano-TiO₂ modified carbon paste sensor for electrochemical nicotine detection using anionic surfactant. **Biosensors and Bioelectronics**, vol. 79, p. 589–592, 2016.

SHEN, C.; WEN, Y.; SHEN, Z.; WU, J.; LIU, W. Facile , green encapsulation of cobalt tetrasulfophthalocyanine monomers in mesoporous silicas for the degradative hydrogen peroxide oxidation of azo dyes. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 193, no. 41, p. 209–215, 2011.

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

SINGH, S.; GARG, A. Performance of photo-catalytic oxidation for degradation of chlorophenols: Optimization of reaction parameters and quantification of transformed oxidized products. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 361, p. 73–84, 2019.

SOUSA, J. C. G.; RIBEIRO, A. R.; BARBOSA, M. O.; PEREIRA, M. F. R.; SILVA, A. M. T. A review on environmental monitoring of water organic pollutants identified by EU guidelines. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 344, p. 146–162, 2018.

SOUSA, M.; OLIVEIRA, D.; AIRTON, E.; FARIAS, D. O.; RONALDO, P.; TEIXEIRA, S.; MARIA, A.; SOUSA, S. De; SIQUEIRA, A.; TEIXEIRA, M.; ALVES, D.; EIRAS, C. Composite films based on copper nanoparticles and nickel phthalocyanine as electrochemical sensors for serotonin detection. vol. 25, 2021.

LIU, F; DAVIS, R. J. Investigation of the Structure of Microporous Ti-Si Mixed Oxides by X-ray , UV Reflectance. **SPECTROSCOPIES**, 1253–1261, 1994.

STOYTICHEVA, M.; ZLATEV, R.; VELKOVA, Z.; GOCHEV, V.; AYALA, A. Adsorptive Stripping Voltammetric Determination of 2,4-Dichlorophenol by Laponite Modified Carbon

Paste. , p. 695–704, 2021.

TCHOUNWOU, P. B.; WILSON, B. A.; ISHAQUE, A. B.; SCHNEIDER, J. Transcriptional activation of stress genes and cytotoxicity in human liver carcinoma cells (HepG2) exposed to 2,4,6-trinitrotoluene, 2,4-dinitrotoluene, and 2,6-dinitrotoluene. **Environ Toxicol**, vol. 16, no. 3, p. 209–216, 2001.

TIPSAWAT, P.; WONGPRATAT, U.; PHUMYING, S.; CHANLEK, N.; CHOKPRASOMBAT, K.; MAENSIRI, S. Magnetite (Fe₃O₄) nanoparticles: Synthesis, characterization and electrochemical properties. **Applied Surface Science**, vol. 446, p. 287–292, 2018.

TKACHENKO, O.; PANTELEIMONOV, A.; PADALCO, I.; KOROBOV, 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**, vol. 254, p. 324–332, 2014.

VANONI, C. R.; WINIARSKI, J. P.; NAGURNIAK, G. R.; MAGOSSO, H. A.; JOST, C. L. A Novel Electrochemical Sensor Based on Silsesquioxane/Nickel (II) Phthalocyanine for the Determination of Sulfanilamide in Clinical and Drug Samples. **Electroanalysis**, , p. 1–10, 2019.

VILLAR-NAVARRO, M.; RAMOS-PAYÁN, M.; LUIS PÉREZ-BERNAL, J.; FERNÁNDEZ-TORRES, R.; CALLEJÓN-MOCHÓN, M.; ÁNGEL BELLO-LÓPEZ, M. Application of three phase hollow fiber based liquid phase microextraction (HF-LPME) for the simultaneous HPLC determination of phenol substituting compounds (alkyl-, chloro- and nitrophenols). **Talanta**, vol. 99, p. 55–61, 2012.

WANG, J.; CUI, C. Y.; XIN, Y. J.; ZHENG, Q.; ZHANG, X. High-performance electrocatalytic hydrodechlorination of pentachlorophenol by amorphous Ru-loaded polypyrrole/foam nickel electrode. **Electrochimica Acta**, vol. 296, p. 874–881, 2019.

WANG, J.; LIU, Y.; CAI, Q.; DONG, A.; YANG, D.; ZHAO, D. Hierarchically Porous Silica Membrane as Separator for High-Performance Lithium-Ion Batteries. **Advanced Materials**, vol. 34, no. 3, p. 1–8, 2022.

WANG, L.; LI, X.; YANG, R.; LI, J. J.; QU, L. B. A Highly Sensitive and Selective Electrochemical Sensor for Pentachlorophenol Based on Reduced Graphite Oxide-Silver

Nanocomposites. **Food Analytical Methods**, vol. 13, no. 11, p. 2050–2058, 2020.

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

WINIARSKI, J. P.; DE BARROS, M. R.; WECKER, G. S.; NAGURNIAK, G. R.; PARREIRA, R. L. T.; AFFELDT, R. F.; PERALTA, R. A.; JOST, C. L. A novel hybrid organic-inorganic silsesquioxane and cobalt(ii) tetrasulphophthalocyanine material as an efficient electrochemical sensor for the simultaneous determination of the anti-hypertensive nifedipine and its metabolite. **Journal of Materials Chemistry C**, vol. 8, no. 20, p. 6839–6850, 2020.

WU, Y. Nano-TiO₂/dihexadecylphosphate based electrochemical sensor for sensitive determination of pentachlorophenol. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 137, no. 1, p. 180–184, 2009.

XU, J.; WANG, Y.; QIU, H.; ZHANG, Y. The electrochemical oxidation of pentachlorophenol and its sensitive determination at chitosan modified carbon paste electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, vol. 50, no. 6, p. 531–536, 2014.

YAHAYA, M. Z.; ABDULLAH, M. Z.; MOHAMAD, A. A. Centrifuge and storage precipitation of TiO₂ nanoparticles by the sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 651, p. 557–564, 2015.

YAHAYA, M. Z.; AZAM, M. A.; TERIDI, M. A. M.; SINGH, P. K.; MOHAMAD, A. A. Recent Characterisation of Sol-Gel Synthesised TiO₂ Nanoparticles. **Recent Applications in Sol-Gel Synthesis**, 2017.

YANG, J. J.; EL-NAHHAL, I. M.; MACIEL, G. E. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of some functionalized polysiloxanes. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 204, no. 2, p. 105–117, 1996.

YANG, W. J.; WU, H. B.; ZHANG, C.; ZHONG, Q.; HU, M. J.; HE, J. L.; LI, G. A.; ZHU, Z. Y.; ZHU, J. L.; ZHAO, H. H.; ZHANG, H. S.; HUANG, F. Exposure to 2,4-dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol, pentachlorophenol and risk of thyroid cancer: a case-control study in

China. **Environmental Science and Pollution Research**, no. 2017, 2021.

YEH, S. W.; KO, H. H.; CHIANG, H. M.; CHEN, Y. L.; LEE, J. H.; WEN, C. M.; WANG, M. C. Characteristics and properties of a novel in situ method of synthesizing mesoporous TiO₂ nanopowders by a simple coprecipitation process without adding surfactant. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 613, p. 107–116, 2014.

YOHI, S.; WU, C. M.; KOODALI, R. T. A Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Phenol over Titania–Silica Mixed Oxide Materials under UV Illumination. **Catalysts**, vol. 12, no. 2, 2022.

YOLDAS, B. E. Formation of titania-silica glasses by low temperature chemical polymerization. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 38–39, no. PART 1, p. 81–86, 1980.

ZHAN, T.; TAN, Z.; TIAN, X.; HOU, W. Ionic liquid functionalized graphene oxide-Au nanoparticles assembly for fabrication of electrochemical 2,4-dichlorophenol sensor. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 246, p. 638–646, 2017.

ZHAN, T.; TIAN, X.; DING, G.; LIU, X.; WANG, L.; TENG, H. Quaternarization strategy to ultrathin lamellar graphitic C₃N₄ ionic liquid nanostructure for enhanced electrochemical 2,4-Dichlorophenol sensing. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 283, p. 463–471, 2019.

ZHANG, B.; LI, F.; WU, T.; SUN, D.; LI, Y. Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions using nanographite oxide. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 464, p. 78–88, 2015.

ZHANG, G.; ZHAO, P.; HAO, L.; XU, Y.; CHENG, H. A novel amine double functionalized adsorbent for carbon dioxide capture using original mesoporous silica molecular sieves as support. **Separation and Purification Technology**, vol. 209, p. 516–527, 2019.

ZHANG, J.; LEI, J.; JU, H.; WANG, C. Electrochemical sensor based on chlorohemin modified molecularly imprinted microgel for determination of 2,4-dichlorophenol. **Analytica Chimica Acta**, vol. 786, p. 16–21, 2013.

ZHANG, X.; ZHANG, F.; CHAN, K. Y. Synthesis of titania-silica mixed oxide mesoporous materials, characterization and photocatalytic properties. **Applied Catalysis A: General**, vol. 284, no. 1–2, p. 193–198, 2005.

ZHONG, J. pin; CLARK, D. E. Interaction between colloidal particles in SiO₂ and TiO₂ sols. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 160, no. 3, p. 247–254, 1993.

ZHU, X.; ZHAO, H.; SHEN, J.; CHEN, H.; CAI, X.; XU, J.; WANG, X.; WANG, L.; LAN, M. A metal-free and preconcentration-free method for non-enzymatic amperometric determination of pentachlorophenol using a ZIF-derived hollow carbon material. **Microchimica Acta**, vol. 187, no. 4, 2020.

ZOLFAGHARI, G. β -Cyclodextrin incorporated nanoporous carbon: Host-guest inclusion for removal of p-Nitrophenol and pesticides from aqueous solutions. **Chemical Engineering Journal**, vol. 283, p. 1424–1434, 2016.

ZOU, J.; MA, J.; ZHANG, Y.; LI, L.; JIANG, J.; CHEN, J. Electrochemical Determination of Pentachlorophenol Using a Glassy Carbon Electrode Modified with a Film of CuS Nanocomposite-Chitosan. **Analytical Letters**, vol. 46, no. 7, p. 1108–1116, 2013.