

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**Planejamento textural e estrutural de materiais a base de sílica para  
serem aplicados na preparação de sensores eletroquímicos**

**Luana Vohlbrecht de Souza**

**Tese de Doutorado**

Porto Alegre, junho de 2019.

**Universidade Federal do Rio Grande do Sul**  
**Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais**

**Planejamento textural e estrutural de materiais a base de sílica para  
serem aplicados na preparação de sensores eletroquímicos**

Luana Vohlbrecht de Souza

Tese realizada sob a orientação do Prof. Dr. Edilson V. Benvenuti, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, junho de 2019.

*Dedico este trabalho à minha gata Nissa*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que me deu condições físicas e intelectuais para alcançar meus objetivos.

Ao prof. Dr. Edilson Benvenuti, que sempre com sua empolgação contagiante me fez acreditar no potencial desse trabalho e pela excelente orientação que me foi concedida durante a realização deste trabalho.

À prof. Dra Leliz Arenas, pela sua colaboração indispensável no desenvolvimento deste trabalho.

As prof. Dra Tania Haas Costa e Eliana Weber de Menezes, pelas sugestões e contribuições na realização deste trabalho.

Ao prof. Marcelo Barbalho Pereira por realizar parte das análises espectroscópicas.

Agradeço profundamente os meus pais, Lauro dos Santos Alves de Souza e Vanderleia Vohlbrecht de Souza, meu irmão Alexandre Vohlbrecht de Souza e meu cunhado Gustavo Corrales, pelo apoio e incentivo nesta etapa da minha vida.

À minha irmã, Aline Vohlbrecht que apesar da distância sempre me fez refletir e acreditar no meu potencial, sempre me encorajando a prosseguir.

À Fabiele Collovini, que dividiu comigo muitos momentos (bons e ruins) durante essa trajetória.

Ao Gabriel d'Alençon Pantaleão, pela paciência, compreensão e por ser essa pessoa incrível, simples e de coração puro.

Aos meus amigos Carlos Canepelle que mesmo distante se fez presente em muitos momentos, a querida Natália Ricardi com seu humor singular e azedo, a Anike Virgilli pelo companheirismo, sempre otimista, me fazendo acreditar que uma hora ia dar certo. Em especial ao meu grande amigo Douglas Charqueiro, “águia dourada” que sempre esteve disposto a me ajudar em todos os momentos, sem medir esforços. Agradeço por todos os momentos que vocês me proporcionaram, pelas inúmeras risadas, pela agradável convivência dentro e fora do laboratório, pelas idas na Vila e no Mc. Não existem palavras para agradecer, vocês tornaram os meus dias melhores durante este período.

À todos os demais colegas de laboratório, Monique Deon, César Didó, Karine Caetano, Rafaela de Andrade, Oleg Tkachenko, Danielle da Rosa. Em especial ao Billy Nunes, que além de meu IC se tornou um grande amigo durante este período que trabalhamos juntos.

Agradeço por fim, à UFRGS pela estrutura usufruída no desenvolvimento deste trabalho e à CAPES pela bolsa autorgada.

## **Lista de trabalhos gerados a partir dos resultados descritos na Tese**

### **Trabalhos apresentados em congressos**

Luana Vohlbrecht de Souza, Celso Camilo Moro, Edilson Valmir Benvenutti; SBA-15 modificada com titania. Efeito textural da quantidade de titânio adicionado. XXIII Encontro de Química da Região Sul, Santa Maria –RS, 2016.

Luana Vohlbrecht de Souza, Billy Nunes Cardoso, Tania Maria Haas Costa, Celso Camilo Moro, Edilson Valmir Benvenutti. Óxido de titânio altamente disperso em sílica com estrutura ordenada de poros. I Encontro Multidisciplinar em Ciência dos Materiais do Rio Grande do Sul, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

Luana Vohlbrecht de Souza, Daniela Bianchini, Leliz Ticona Arenas, Celso Camilo Moro, Edilson Valmir Benvenutti. Immobilization of Co (II) porphyrins on mesoporous SBA-15: Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> the surface interaction. XVI Brazil MRS Meeting- SBPMat, Gramado-RS, 2017.

## **Artigos gerados a partir desta Tese**

### **Publicado**

Luana V. de Souza; Danielle S. da Rosa; Oleg S. Tkachenko; Adriano de A. Gomes; Tania M. H. Costa; Leliz T. Arenas; Edilson V. Benvenutti; The role silica pore structure plays in the performance of modified carbon paste electrodes, *Ionics*, **2019**, 25 (7), 3259–3268

Souza, L. V.; Tkachenko, O.; Cardoso, B. N.; Pizzolato, T. M.; Dias, S. L. P.; Vasconcellos, M. A. Z.; Arenas, L. T.; Costa, T. M. H.; Moro, C. C.; Benvenutti, E. V. Strategy to control the amount of titania dispersed on SBA-15 surface preserving its porosity, aiming to develop a sensor for electrochemical evaluation of antibiotics, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2019**, 287, 203-210.

## **Outros artigos gerados no período da Tese**

### **Publicado**

Montenegro, L. M. P.; Souza, L. V.; Lima, K.O.; Oliveira, H. P.M.; Fernandes, A.U.; Morawski, F.M.; Benvenutti, E.V.; Arenas, L.T.; Bianchini, D.; Copper Porphyrin Immobilized on MCM-41 Surface by Using Aminopropyl as Coupling Agent and Its Use in Electrochemical Oxygen Determination, *J. Inorg. Organomet. Polym. Mater.*, **2018**, 28, 2518–2524.

### **Submetido**

Tkachenko, O.; Souza, L. V.; Deon, M.; Becker, E.; Menezes, E. W.; Arenas, L. T.; Benvenutti, E. V. Simultaneous determination of paracetamol and sulfamethoxazole using carbon nanotube paste electrode modified with SBA-15 and silver nanoparticles

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	4
2.1. MATERIAIS POROSOS .....	4
2.1.1 MCM-41 .....	4
2.1.2 SBA-15 .....	5
2.2 MÉTODO SOL-GEL .....	6
2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE MCM-41 E SBA-15.....	7
2.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SBA-15 .....	9
2.4.1 Óxido de titânio.....	10
2.4.2 Óxido de nióbio.....	11
2.4.3 Porfirinas .....	12
2.4.5 Sulfametoxazol e Trimetoprima .....	13
2.4.6 Ácido oxálico .....	14
2.4.7 Ácido úrico .....	15
3. OBJETIVOS .....	16
3.1 OBJETIVO GERAL .....	16
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
4. PARTE EXPERIMENTAL .....	17
4.1 MATERIAIS .....	17
4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS.....	17
4.2.1 Síntese de SBA-15 .....	17
4.2.2 Síntese de MCM-41 .....	18
4.2.3 Xerogel Mesoporoso (SiO <sub>2</sub> - Meso).....	18
4.2.4 Xerogel Microporoso (SiO <sub>2</sub> -Micro).....	18
4.2.5 Modificação da superfície de SBA-15 com óxido de titânio pelo método <i>grafting</i> (SBA/Ti) .....	19
4.2.5.1 Síntese I .....	19
4.2.5.1 Síntese II.....	19
4.2.6 Modificação da superfície de SBA-15 com óxido de nióbio pelo método <i>grafting</i> (SBA/Nb) .....	20
4.2.7 Metalacção da hematoporfirina .....	20
4.2.8 Adição de hematoporfirina de cobalto ao SBA/Nb (SBA/NbHpCo) .....	20

4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	21
4.3.1 Difração de raios X .....	21
4.3.2 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N <sub>2</sub> .....	22
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	23
4.3.4 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) .....	23
4.3.5 Espectroscopia na região do UV-Vis na forma de pó .....	23
4.3.6 Medidas eletroquímicas .....	24
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
5.1 SÍLICAS COM MICROESTRUTURA PLANEJADA E SUA AVALIAÇÃO NO DESEMPENHO DE ELETRODOS .....	28
5.2 SÍLICAS MODIFICADAS COM TITÂNIA PELO MÉTODO <i>GRAFTING</i> .....	45
5.2.1 Comportamento eletroquímico do eletrodo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificado com o material SBA/Ti (0,5)-3 na determinação de Sulfametoxazol e Trimetoprima .....	55
5.3 SÍLICA MODIFICADA COM NIÓBIA ALTAMENTE DISPERSA.....	64
6. CONCLUSÕES.....	80
7. REFERÊNCIAS .....	82

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estruturas de sílicas mesoporosas com (a) arranjo hexagonal, (b) arranjo cúbico e (c) arranjo lamelar. <sup>33</sup> .....	5
<b>Figura 2.</b> Representação da estrutura de poros da SBA-15.....	5
<b>Figura 3.</b> Estrutura do copolímero tribloco P-123.....	6
<b>Figura 4.</b> Reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel para precursores alcóxidos de silício.....	7
<b>Figura 5.</b> Molécula de surfactante e seu comportamento em meio aquoso. Adaptado da referência 38. ....	8
<b>Figura 6.</b> Representação do mecanismo de formação dos materiais com estrutura ordenada de poros (Adaptado da referência 33).....	9
<b>Figura 7.</b> Representação da estrutura da hematoporfirina.....	12
<b>Figura 8.</b> Fórmula estrutural dos fármacos sulfametoxazol e trimetoprima. ....	13
<b>Figura 9.</b> Representação dos planos de difração juntamente com difratograma de raios X característico dessa estrutura adaptado da referência 2.....	21
<b>Figura 10.</b> Representação esquemática do cálculo da espessura da parede do poro. ....	22
<b>Figura 11.</b> Imagens obtidas por MET da amostra SBA-15.....	28
<b>Figura 12.</b> Difratogramas de raios X dos materiais SBA-15, MCM-41, SiO <sub>2</sub> -Meso e SiO <sub>2</sub> -Micro. ....	29
<b>Figura 13.</b> Análise textural de todos os materiais: a) isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> , b) distribuição de tamanho de poros pelo método BJH; c) distribuição de tamanho de poros pelo método DFT. ....	30
<b>Figura 14.</b> Voltamogramas cíclicos de todos os materiais, realizados em solução de 1 mmol·L <sup>-1</sup> de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]/K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]. Utilizando KCl 0,1 mol·L <sup>-1</sup> , em tampão Britton-Robinson (pH 8,0) e v = 20 mV·s <sup>-1</sup> .....	32
<b>Figura 15.</b> Medições de impedância eletroquímica para materiais com estrutura de poros ordenada. ....	34
<b>Figura 16.</b> Voltamogramas cíclicos de todos os materiais obtidos em diferentes taxas de varredura de 10 a 200 mV·s <sup>-1</sup> , realizados em solução de K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]/K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ], e sua respectiva relação linear entre a raiz quadrada da velocidade de varredura e a intensidade da corrente de pico.....	36

<b>Figura 17.</b> Superfície de resposta da área eletroativa em função de área superficial e volume de poros, obtidas pela Equação 7. ....	38
<b>Figura 18.</b> Voltamogramas cíclicos dos materiais SBA-15, MCM-41, SiO <sub>2</sub> -Meso, SiO <sub>2</sub> -Micro e grafite na presença de sulfametoxazol (0,454 mmol·L <sup>-1</sup> ). Utilizando KCl 0,5 mol·L <sup>-1</sup> , em tampão Britton–Robinson (pH 8,0) e $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	39
<b>Figura 19.</b> Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com eletrodo de pasta carbono com material MCM-41, em tampão Britton-Robinson (pH 8) e $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , na presença de sulfametoxazol em diferentes faixas de concentração: (a) 385 a 1070 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e (b) 98 a 327 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; e suas respectivas correlações lineares.....	40
<b>Figura 20.</b> Voltamogramas cíclicos do material MCM-41 em diferentes taxas de varredura, de 10 a 90 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , na presença de sulfametoxazol (0,454 mmol·L <sup>-1</sup> ), realizados em KCl 0,1 mol·L <sup>-1</sup> , em tampão Britton-Robinson (pH 8,0). ....	43
<b>Figura 21.</b> Difrátogramas de raios X dos materiais SBA-15 e da série SBA/Ti, obtidos pelo método <i>grafting</i> (a) ângulos menores e (b) altos ângulos. ....	45
<b>Figura 22.</b> Imagens obtidas por MET da amostra SBA/Ti (1,5). ....	46
<b>Figura 23.</b> Análise textural da série de materiais SBA/Ti, obtidos pelo método <i>grafting</i> . a) Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> ; b) Distribuição de tamanho de poros (método BJH). ....	47
<b>Figura 24.</b> Representação de proposta de estrutura de poros de SBA/Ti com fechamento dos poros pelo óxido de titânio e consequente efeito TSE.....	49
<b>Figura 25.</b> Espectros de EDS dos materiais SBA/Ti (0,5), SBA/Ti (1) e SBA/Ti (1,5). ....	51
<b>Figura 26.</b> Difrátogramas de raios X dos materiais SBA-15 e SBA/Ti (0,5) após duas reações de <i>grafting</i> . (a) ângulos menores e (b) altos ângulos.....	52
<b>Figura 27.</b> Análise textural da série de materiais SBA/Ti (0,5)-n. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N <sub>2</sub> ; b) curvas de distribuição de tamanho de poros. ....	53
<b>Figura 28.</b> Representação do revestimento progressivo com óxido de titânio na superfície dos mesoporos cilíndricos do SBA-15, na série de material SBA/Ti (0,5)-n. ....	55
<b>Figura 29.</b> Voltamogramas cíclicos do SMX (33,0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e TMP (6,6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) usando eletrodos NTCPM, SBA/NTCPM e SBA/Ti-3/NTCPM, em solução tampão Britton-Robinson (pH = 5,8) na presença de 0,5 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaNO <sub>3</sub> .....	56
<b>Figura 30.</b> a) Voltamogramas de pulso diferencial do SMX (33,0 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e TMP (6,6 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) utilizando eletrodo SBA/Ti-3/NTCPM, em tampão Britton-Robinson em	

diferentes pH; b) Relação linear entre potencial de pico e pH. O eletrólito suporte utilizado foi NaNO <sub>3</sub> (0,5 μmol·L <sup>-1</sup> ).....	57
<b>Figura 31.</b> Representação do processo de oxidação do sulfametoxazol na superfície do eletrodo.....	58
<b>Figura 32.</b> Representação do processo de oxidação do trimetoprima na superfície do eletrodo.....	58
<b>Figura 33.</b> Voltamogramas de pulso diferencial do SMX (33 μmol·L <sup>-1</sup> ) e TMP (6,59 μmol·L <sup>-1</sup> ) usando como eletrodo o material SBA/Ti-3/NTCPM em tampão Britton-Robinson (pH 5,8) na presença de diferentes concentrações do eletrólito suporte NaNO <sub>3</sub> . .....	59
<b>Figura 34.</b> Análise simultânea por VPD de SMX e TMP (concentração 5:1), utilizando o eletrodo SBA/Ti-3/CNTPM, em tampão Britton-Robinson (pH 5,8), 0,5 mol·L <sup>-1</sup> de NaNO <sub>3</sub> . .....	60
<b>Figura 35.</b> VPDs de SMX (33,0 μmol·L <sup>-1</sup> ) e TMP (6,6 μmol·L <sup>-1</sup> ) na presença de a) glicose, b) dopamina, c) ácido úrico e d) ácido ascórbico. ....	62
<b>Figura 36.</b> Difração de raios X. a) SBA-15; b) SBA/Nb e c) SBA/NbHpCo. ....	64
<b>Figura 37.</b> a) Análise textural do material SBA-15 após sucessivas modificações. a) Isotermas de adsorção-dessorção de N <sub>2</sub> ; b) Distribuição de tamanho de poros. ....	65
<b>Figura 38.</b> Espectro eletrônico na região do UV/Vis dos materiais sintetizados. As linhas tracejadas correspondem ao UV/Vis da hematoporfirina em solução etanólica antes e após a metalização, e as linhas normais (contínuas) correspondem a análise realizada em amostra sólida. ....	67
<b>Figura 39.</b> Representação de uma porfirina genérica antes e após a metalização com sua respectiva simetria. ....	68
<b>Figura 40.</b> a) VCs obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo na presença de diferentes concentrações de ácido oxálico, utilizando KCl 1 mol·L <sup>-1</sup> e v = 20 mV·s <sup>-1</sup> ; Inserção: Curva de calibração analítica para determinação de ácido oxálico.....	69
<b>Figura 41.</b> Representação do processo de oxidação do ácido oxálico na superfície do eletrodo.....	70
<b>Figura 42.</b> Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo em diferentes velocidades de varredura, de 20 a 200 mV·s <sup>-1</sup> na presença de ácido oxálico (4,545 mmol·L <sup>-1</sup> ), realizados em KCl 1 mol·L <sup>-1</sup> ; b) relação linear entre v <sup>1/2</sup> versus Ip; c) relação entre log v versus log Ip.....	70

<b>Figura 43.</b> VPDs obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo, na presença ácido oxálico na faixa de concentração de 980 a 6140 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , eletrólito suporte KCl 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $v= 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . .....	72
<b>Figura 44.</b> a) VCs obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo na presença de diferentes concentrações de ácido úrico, obtidos em solução tampão fosfato pH= 6, utilizando KCl 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ;b) relação linear entre concentração de ácido úrico e a intensidade da corrente do pico. ....	74
<b>Figura 45.</b> Representação do processo de oxidação do ácido úrico na superfície do eletrodo.....	74
<b>Figura 46.</b> a)Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo em diferentes velocidades de varredura, de 10 a 200 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ na presença de ácido úrico (698 $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), realizados em tampão fosfato pH = 6 e KCl 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; b) relação linear entre a raiz quadrada da velocidade de varredura e a intensidade da corrente de pico; c) relação linear entre log da velocidade de varredura <i>versus</i> log da intensidade da corrente de pico. ....	75
<b>Figura 47.</b> VPDs obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo na presença de diferentes concentrações de ácido úrico, em tampão fosfato pH = 6, KCl 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; Inserção: Relação linear entre a concentração de ácido úrico e a intensidade da corrente de pico. ....	76
<b>Figura 48.</b> Análise simultânea por VPD de ácido úrico e ácido oxálico utilizando o eletrodo SBA/NbHpCo, em tampão fosfato pH= 6, KCl 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ e $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .....	77

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Resultados texturais e parâmetros eletroquímicos obtidos utilizando o ferricianeto/ferrocianeto como espécie eletroativa. ....	33
<b>Tabela 2.</b> Desempenho comparativo de diferentes eletrodos na determinação eletroquímica de sulfametoxazol. ....	42
<b>Tabela 3.</b> Dados texturais dos materiais da série SBA/Ti com seus respectivos SBA-15 de origem. ....	50
<b>Tabela 4.</b> Dados texturais da amostra SBA/Ti (0,5) após três reações de <i>grafting</i> . ....	54
<b>Tabela 5.</b> Comparação de diferentes eletrodos aplicados na determinação simultânea de sulfametoxazol e trimetoprima. ....	61
<b>Tabela 6.</b> Desempenho comparativo de diferentes eletrodos na determinação eletroquímica de ácido oxálico. ....	73
<b>Tabela 7.</b> Desempenho comparativo de diferentes eletrodos na determinação de ácido úrico. ....	78

## LISTA DE ABREVIATURAS

- BET – Método Brunauer, Emmet e Teller
- BJH – Método de Barret, Joyner e Hallenda
- CTAB – Brometo de cetiltrimetilamônio
- CMC – Concentração micelar crítica
- DPR - Desvio padrão relativo
- DRX – Difração de raios X
- ECS – Eletrodo de calomelano saturado
- EDS - Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)
- EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
- EP - Espessura da parede
- Ep – Potencial de pico
- EPC – Eletrodo de pasta de carbono
- EPCM – Eletrodo de pasta de carbono modificado
- Hp - Hematoporfirina
- IUPAC – *International union of pure and applied chemistry*
- LCT- *Liquid crystal templating*
- LD- Limite de detecção
- LQ – Limite de quantificação
- MCM-41 – *Mobil composition of matter numer 41*
- MET – Microscopia eletrônica de transmissão
- NTCPM - Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
- SBA-15- *Santa barbara amorphus*
- SMX - Sulfametoxazol
- TEOS - Ortossilicato de tetraetila
- THF - Tetrahidrofurano
- TIPOT – Isopropóxido de titânio
- TMP - Trimetoprima
- TSE – *Tensile strength effect*

VC - Voltametria cíclica

VOQ – Voltametria de onda quadrada

VPD - Voltametria de pulso diferencial

## RESUMO

Neste trabalho foram desenvolvidos materiais a base de sílica com diferentes características texturais previamente planejadas, para serem aplicados como eletrodos na determinação de analitos de interesse em biomedicina. Sílicas micro e mesoporosas, com e sem estrutura de poros ordenada, foram obtidas e aplicadas como eletrodo, sendo estudada a influência das características texturais da sílica no desempenho do eletrodo. Foi observado que a área superficial específica e o volume de poros são parâmetros que influenciam na área eletroativa do eletrodo, sendo que os maiores valores foram observados para eletrodos que apresentam estrutura de poros ordenada. O eletrodo modificado com sílica MCM-41 mostrou o melhor desempenho na determinação de sulfametoxazol (SMX). A sensibilidade obtida foi de  $0,0243 \mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  e o limite de detecção encontrado foi de  $3,10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Estes resultados são excelentes, considerando que os eletrodos são constituídos apenas de sílica sem adição de outros componentes. Foi estabelecido um procedimento experimental para obtenção de diferentes quantidades de óxido de titânio altamente disperso pelo método *grafting* na superfície dos poros da sílica do tipo SBA-15. Esse material foi aplicado como eletrodo de pasta carbono modificado para determinação de SMX e trimetoprima (TMP). O eletrodo apresentou excelente resposta para determinação simultânea de ambos os antibióticos em ampla faixa de concentração linear, com alta sensibilidade de  $0,0105$  e  $0,0251 \mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  e baixo limite de detecção  $0,06$  e  $0,07 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , para SMX e TMP, respectivamente. Além disso, nióbia altamente dispersa na superfície de SBA-15 foi modificada com hematoporfirina de cobalto. Esse material foi usado para confecção de eletrodo para determinação de ácido oxálico e ácido úrico. A sensibilidade obtida para o ácido oxálico foi de  $1,445\times 10^{-2} \mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  e o limite de detecção calculado foi de  $9,94 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para o ácido úrico a sensibilidade foi  $0,3843 \mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  e o limite de detecção obtido foi de  $0,175 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Todos os eletrodos desenvolvidos mostram-se promissores para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

## ABSTRACT

In the present work, silica based materials with different textural characteristics were developed. These characteristics were previously planned to be applied as electrodes for determination of several analytes of biomedical interest. Micro and mesoporous silica materials, with and without ordered pore structure, were obtained and applied as electrode, where the influence of texture in the performance of the electrode was studied. The study showed that the surface area and pore volume influence in the electroactive area of the electrode, and the higher values were attained for the materials with ordered pore structure. The electrode modified with MCM-41 silica showed the best performance in the sulfamethoxazole (SMX) determination. The obtained sensibility was  $0.0243 \mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  and the found detection limit was  $3.10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . These results are excellent taking into account that the electrodes are constituted only by silica, without addition of other components. An experimental procedure to obtain varied amounts of titanium oxide highly dispersed on the pore surface of SBA-15 silica was established, by using the grafting method. This material was applied as modified carbon paste electrode for SMX and trimethoprim (TMP) determination. The electrode showed excellent response for simultaneous determination of both antibiotics, in a wide range of linear concentration, with high sensibility,  $0.0105$  and  $0.0251 \mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$ , low detection limit,  $0.06$  and  $0.07 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , for SMX and TMP, respectively. Beside this, niobia highly dispersed on SBA-15 surface was modified with cobalt hematoporphyrin. This material was used to manufacture electrode to be applied for oxalic and uric acids determination. The obtained sensibility for oxalic acid was  $1,445\times 10^{-2} \mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  and the detection limit was  $9.94 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . For uric acid the sensibility was  $0.3843 \mu\text{A}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  and the detection limit was  $0.175 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . The developed electrodes are very promising to be applied in the development of electrochemical sensors.

# 1. INTRODUÇÃO

Na década de 90, foi reportada a obtenção de sílicas com estrutura de poros ordenada e elevada área superficial, denominada família M41S. Esses materiais com tamanho de poros bem definidos foram desenvolvidos por cientistas da *Mobil Oil Corporation*, sendo os principais materiais que compõe essa família, denominados como MCM-41, MCM-48 e MCM-50. O que difere esses materiais é o tipo de ordenamento da estrutura de poros, dentre esses se destaca o MCM-41 (*Mobil Composition of Matter number 41*), devido as suas ótimas propriedades como estrutura de poros com arranjo hexagonal e distribuição unimodal de tamanho.<sup>1</sup>

Em 1998, foi reportada a síntese dos materiais SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous Materials*), que são sílicas mesoporosas, que assim como a MCM-41, também apresentam elevada área superficial e ordenação hexagonal na estrutura de poros. Esses materiais diferem do MCM-41 por apresentarem diâmetro de poros maiores, em torno de 6 nm e uma maior espessura da parede dos poros.<sup>2</sup>

Os materiais com estrutura de poros ordenados são sintetizados pelo método sol-gel, através de reações de hidrólise e condensação dos precursores. Esses materiais se tornam ainda mais interessantes por apresentarem a possibilidade de ajustar suas propriedades texturais, através das condições de síntese. Sendo possível arquitetar as características do material através do direcionador de estrutura utilizado, que atua como molde para produção dos poros.<sup>3</sup>

Esses materiais com estrutura de poros ordenados despertam grande interesse devido as suas excelentes propriedades como alta área superficial, elevado volume de poros, distribuição unimodal de tamanho e alta estabilidade térmica, apresentando potencial para serem usados em várias aplicações,<sup>4</sup> como adsorventes,<sup>5,6</sup> catalisadores,<sup>7</sup> sistema para liberação de fármacos,<sup>8</sup> colunas cromatográficas,<sup>9</sup> sensores eletroquímicos,<sup>10,11</sup> entre outros.

Sílicas mesoporosas ordenadas podem ter sua superfície modificada quimicamente. Essa modificação aumenta a sua gama de aplicações, sendo o método de *grafting*, um dos procedimentos mais empregados na literatura. Este método baseia-se na reatividade dos grupos silanóis presentes na superfície da sílica, que possibilita a inserção covalente de grupos orgânicos ou inorgânicos de interesse.<sup>12</sup>

Um desafio encontrado pelo método *grafting* é conseguir a dispersão de espécies sem que ocorra aglomeração ou agregação durante o processo, visto que os aglomerados ou agregados podem produzir fechamento dos poros, diminuindo assim o número de sítios ativos e impedindo a difusão de espécies moleculares. É bem conhecido que alguns parâmetros como, escolha e concentração do precursor, solvente utilizado bem como as propriedades texturais da sílica podem influenciar fortemente no grau de dispersão dos grupos na superfície.<sup>13</sup>

Cozzolino e colaboradores<sup>13</sup> incorporaram titânio em sílicas comerciais, usando isopropóxido de titânio como precursor e tolueno como solvente, observaram que a concentração do precursor é um fator decisivo na dispersão final de óxido de titânio na superfície. Alta dispersão, na forma de monocamada foi obtida somente usando-se baixas concentrações de precursor.<sup>13</sup> Hoffmann e colaboradores<sup>14</sup> mostraram que reações sucessivas de isopropóxido de titânio sobre sílica não porosa produz progressivo aumento de óxido de titânio na superfície da partícula de sílica, formando agregados de óxido de titânio na fase anatase.<sup>14</sup> Muito recentemente foi reportado que o momento dipolar do solvente utilizado na reação de *grafting* de alcóxido de titânio afeta marcadamente a dispersão do óxido de titânio disperso na superfície de SBA-15.<sup>15</sup>

Materiais a base de sílica porosa têm sido amplamente utilizados como matriz para preparação de eletrodos, como de pasta de carbono ou compósitos de carbono-cerâmica, para aplicação em eletroanálise, sensores ou biossensores.<sup>16,17,18,19</sup> Estes materiais despertam interesse na eletroquímica, devido à sua estrutura altamente porosa e/ou regularmente ordenada, o que permite boa acessibilidade e rápida disseminação para os centros ativos.<sup>20</sup>

Por outro lado, materiais à base de nióbia e titânia também tem sido utilizados na confecção de eletrodos para desenvolvimento de sensores eletroquímicos.<sup>21,22</sup> Essa aplicação decorre da adsorção de espécies eletroativas que é facilitada pela acidez de Lewis que esses óxidos apresentam.<sup>23</sup>

Esses materiais com estrutura ordenada de poros, com elevada área de superfície, e modificados quimicamente apresentam grande interesse na confecção de eletrodos. Já foi demonstrado que eletrodos de pasta de carbono elaborados com SBA-15 ou MCM-41 mostram um aumento na corrente de pico da oxidação, que pode levar a uma maior eficiência em processos eletroquímicos de interesse no desenvolvimento de sensores.

Os eletrodos de pasta de carbono modificados (EPCM) com sílica têm sido aplicados na detecção eletroquímica de diferentes analitos, devido ao baixo custo e à facilidade de preparação.<sup>24</sup> Além disso, a possibilidade de modificação da superfície desses materiais com estrutura de poros ordenados, como por exemplo, nanopartículas metálicas melhoram a condutividade e a área eletroativa,<sup>16,25,26</sup> ou espécies eletroativas utilizadas para promover um processo redox específico.<sup>18,27,28</sup> Desta forma, estudos mais detalhados são necessários para permitir uma compreensão mais completa desses efeitos. A escolha de propriedades texturais adequadas é importante para obter EPCM com ótimo desempenho.<sup>26,27</sup> Foi relatado que as propriedades texturais têm desempenhado um papel importante no desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos de pasta de carbono de alta sensibilidade. Uma alta área superficial aumenta o número de locais ativos, enquanto a estrutura ordenada de poros facilita a acessibilidade e a difusão dos analitos.<sup>29,30,31</sup>

O presente trabalho descreve a obtenção de materiais à base de sílica com diferentes características texturais previamente planejadas, e a influência dessas características no desempenho desses materiais quando atuando como eletrodos modificados. Além disso, esse trabalho propõe o método *grafting* para obtenção de óxido de titânio e nióbio altamente disperso na superfície dos poros de sílicas com estrutura ordenada de poros, do tipo SBA-15. Esses materiais foram utilizados para modificação de eletrodos de pasta de carbono, e aplicados para determinação de analitos de interesse.

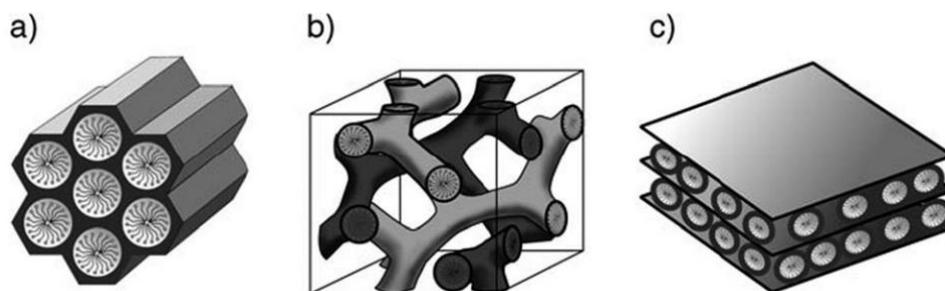
## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1. MATERIAIS POROSOS

Os materiais porosos podem ser classificados de acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) quanto ao seu diâmetro de poros, sendo materiais microporosos os sólidos que apresentam poros com diâmetro menor que 2 nm, mesoporosos com diâmetro entre 2-50 nm e macroporosos com diâmetro maior que 50 nm.<sup>32</sup> Essas faixas de tamanho são as mais importantes para os materiais aplicados como catalisadores, adsorventes ou materiais para processos de separação. Dentre os materiais mesoporosos, destaca-se a sílica, que apresenta elevada estabilidade térmica, química e mecânica, pode ser obtida com diferentes características texturais e morfológicas, por diferentes métodos, e adicionalmente pode ser modificada quimicamente com diferentes grupos funcionais orgânicos ou inorgânicos. Nas últimas décadas foi relatada a possibilidade de obtenção de sílicas com poros cilíndricos, ordenados de forma hexagonal e com distribuição unimodal de tamanho.<sup>1,2</sup> Essa nova classe de sílicas propiciou novas aplicações, bem como melhorou o desempenho de sistemas já existentes.

#### 2.1.1 MCM-41

Em 1992, foi relatada por pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* a síntese de uma nova família de materiais porosos composta de silicatos ou aluminossilicatos, denominada de M41S. Essa classe de materiais é composta por três tipos de arranjos diferentes, sendo eles MCM-41 (*Mobil Composition of Matter number 41*) com arranjo de poros hexagonais, MCM-48 apresentando estrutura de poros cúbicos e MCM-50 com arranjo lamelar.<sup>1,33</sup> Uma representação dessas estruturas está demonstrada na Figura 1.

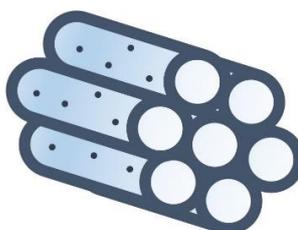


**Figura 1.** Estruturas de sílicas mesoporosas com (a) arranjo hexagonal, (b) arranjo cúbico e (c) arranjo lamelar.<sup>33</sup>

Desta classe, destaca-se a MCM-41, que apresenta estrutura de poros altamente ordenada, área específica superior a  $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  e poros cilíndricos de estreita distribuição, na faixa de 2 a 3 nm de diâmetro.<sup>1</sup> Na sua síntese é empregada uma fonte de silício, um solvente, meio básico e um surfactante em concentrações apropriadas. O surfactante atua como agente direcionador da estrutura dos poros que após a calcinação é removido dando origem a estrutura porosa. São utilizados na síntese surfactantes catiônicos como o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) e outros com variações no número de carbonos, sendo que o tamanho de seus poros pode ser controlado a partir da escolha da cadeia carbônica do surfactante.<sup>1,4</sup>

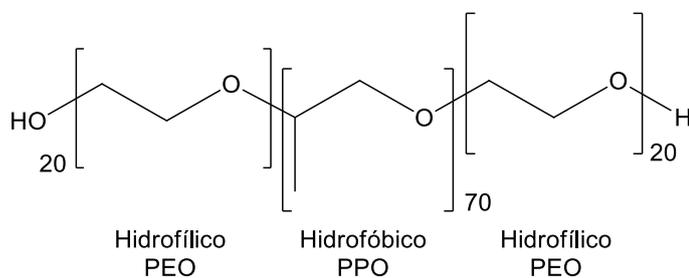
### 2.1.2 SBA-15

Em 1998 foi desenvolvido por pesquisadores da Universidade da Califórnia materiais denominados SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous Materials*). Esses materiais também apresentam ordenação hexagonal na estrutura de poros, com diâmetros em torno de 6 nm e área específica superior a  $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .<sup>2</sup>



**Figura 2.** Representação da estrutura de poros da SBA-15.

Assim como os materiais da família M41S, o SBA-15 também apresenta uma estrutura altamente ordenada e elevada área superficial, entretanto as paredes dos poros são mais espessas e possuem estabilidade hidrotérmica maior quando comparados aos materiais da família M41S. O processo de síntese ocorre em meio ácido e utiliza como direcionador de estrutura, surfactantes não iônicos de grande peso molecular como o copolímero tribloco Pluronic® P-123.<sup>4</sup> O Pluronic é um copolímero tribloco poli (óxido de etileno)- poli (óxido de propileno)- poli (óxido de etileno) (PEO<sub>20</sub>PPO<sub>70</sub>PEO<sub>20</sub>). Este surfactante é o mais adequado e apresenta grande importância na síntese de materiais ordenados devido a suas propriedades de organização estrutural, caráter anfifílico, baixo custo e biodegradabilidade.<sup>2</sup> A estrutura do P-123 está representada na Figura 3.



**Figura 3.** Estrutura do copolímero tribloco P-123.

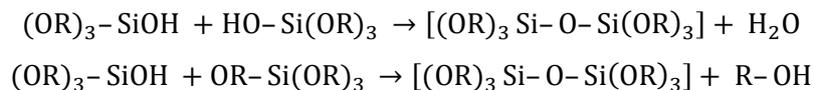
## 2.2 MÉTODO SOL-GEL

Sílicas mesoporosas podem ser obtidas de diferentes formas, sendo que o método sol-gel é o mais utilizado. Esse método baseia-se na formação de uma rede polimérica inorgânica através de reações de gelificação a baixas temperaturas.<sup>3</sup> As reações do processo sol-gel para precursores alcóxidos de silício são apresentadas na Figura 4.<sup>34,35</sup>

Hidrólise do grupo alcóxido com a formação de grupos silanóis:



Condensação dos grupos silanóis formando as ligações Si-O-Si:



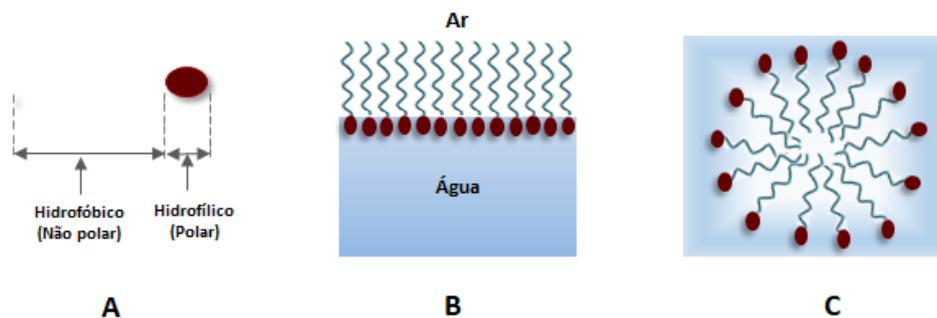
R = grupo alquil

**Figura 4.** Reações de hidrólise e condensação do processo sol-gel para precursores alcóxidos de silício.

Em solução, o alcóxido inicialmente é hidrolisado formando os grupos silanóis (Si-OH). Em seguida, ocorre a polimerização via condensação dos grupos silanóis em siloxanos (Si-O-Si) formando um sol. À medida que ocorrem as reações de condensação, a viscosidade da solução aumenta, levando a formação inicialmente de um gel coloidal, e posteriormente, de um sólido.<sup>3,34,35</sup> Como os precursores de alcóxidos apresentam uma cinética lenta nas reações de hidrólise e condensação, é possível planejar as características finais da sílica. Isso pode ser feito através da escolha das condições experimentais de síntese, tais como temperatura, pH, catalisador utilizado, ou através do uso de direcionadores de estrutura.<sup>35,36</sup>

### 2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DE MCM-41 E SBA-15

As espécies anfifílicas (Fig. 5A) possuem a capacidade de se auto-organizarem de duas maneiras, em interface, de modo que a parte polar (hidrofílica) interaja com a água e a parte não polar (hidrofóbica) fique voltada para o ar (Figura 5B). Na Figura 5C é mostrada outra forma de agregação, com formação de micelas, onde as partes hidrofóbicas são orientadas dentro do agrupamento e as porções hidrofílicas são expostas ao solvente polar.<sup>37,38</sup>

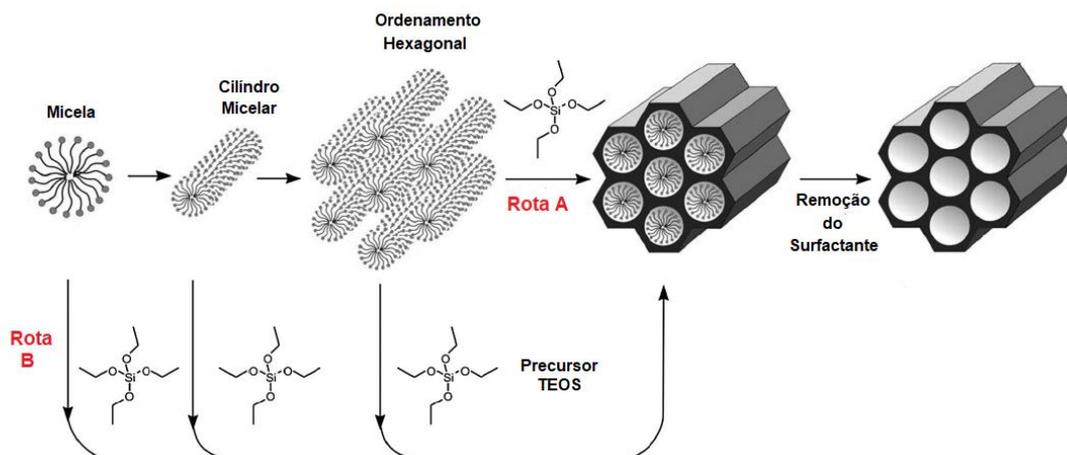


**Figura 5.** Molécula de surfactante e seu comportamento em meio aquoso. Adaptado da referência 38.

O comportamento do surfactante é definido pela sua concentração em meio aquoso. Em baixas concentrações é favorecida a disposição do surfactante na superfície (Figura 5B), já com o aumento da concentração do surfactante inicia-se a organização micelar (Figura 5C). Nesse ponto tem-se a Concentração Micelar Crítica (CMC), acima do valor de CMC, a auto-organização de micelas pode ocorrer formando uma disposição esférica.<sup>38</sup>

Como já discutido, os materiais com estrutura ordenada de poros necessitam de direcionadores de estrutura, que no caso da MCM-41 e SBA-15 são surfactantes que apresentam uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica (Figura 5A), os copolímeros em bloco, como o Pluronic P-123, apresentam esse caráter anfifílico em soluções aquosas. Esse comportamento anfifílico dos polímeros é dependente da temperatura, à medida que a temperatura aumenta, os blocos óxido de etileno tornam-se menos solúveis em água e, portanto, a molécula torna-se mais hidrofóbica.<sup>37,39</sup>

Beck e colaboradores propuseram o mecanismo via direcionamento por cristal líquido – LCT (*Liquid Crystal Templating*), foram apresentadas duas rotas para formação destes materiais. Na rota A, primeiramente ocorre a formação das micelas em forma de tubos cilíndricos. Após, as micelas se agrupam dando origem ao arranjo hexagonal. A parte anfifílica do surfactante interage com precursores inorgânicos presentes no meio como alcóxidos de silício. Por fim, com a remoção do surfactante, obtém-se uma estrutura ordenada com elevada área superficial e volume de poros. O processo de formação pode ser ilustrado na Figura 6 (Rota A).<sup>12,33</sup>



**Figura 6.** Representação do mecanismo de formação dos materiais com estrutura ordenada de poros (Adaptado da referência 33).

De acordo com o segundo mecanismo proposto (rota B), a formação do material mesoporoso ocorre através de um mecanismo cooperativo, onde as espécies silicato participam junto com o surfactante no processo de ordenamento da estrutura, ou seja, o ordenamento das micelas é induzido pela presença do silicato na solução.<sup>12,33</sup>

Uma característica interessante do SBA-15 é a presença de microporosidade na parede dos mesoporos, que é resultado da incorporação parcial da parte de PEO do surfactante na parede do mesoporo. Quando as micelas são revestidas com uma camada de sílica, as cadeias PEO estão situadas dentro da camada de sílica, e, após o surfactante ser removido, ocorre o surgimento de microporos nas paredes dos poros cilíndricos.<sup>4</sup>

## 2.4 MODIFICAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO SBA-15

É possível modificar as propriedades químicas de materiais do tipo SBA-15 através da modificação de sua superfície com grupos orgânicos ou inorgânicos de interesse. Os grupos silanóis presentes na superfície, possibilitam a sua modificação. Essas modificações têm como finalidade aumentar a sua gama de aplicações.<sup>4</sup>

### 2.4.1 Óxido de titânio

Materiais contendo titânia têm sido amplamente explorados em diferentes sistemas. As interessantes propriedades físico-químicas da titânia permitem seu uso em diversas áreas, como fotocatalise <sup>40</sup>, células solares <sup>41</sup> e sensores.<sup>42,43</sup> Para obter sucesso nessas aplicações, o controle das características morfológicas e texturais têm sido cada vez mais importantes.<sup>44,45</sup> Projetar nanomateriais à base de titânia com alta área superficial é um desafio, pois o tratamento térmico leva ao crescimento do grão de titânia, sinterização e, conseqüentemente, à perda de suas características texturais devido à cristalização.<sup>46,47</sup> Várias tentativas têm sido relatadas com o objetivo de obter materiais de titânia com alta área superficial, como o uso de molde rígido, como a sílica<sup>48,49</sup> ou moldes mais flexíveis, como micelas de surfactante.<sup>50</sup>

Outra abordagem que permite obter materiais de titânia com textura desejada é a síntese de óxido de titânio disperso em suportes com altas áreas de superfície, como os materiais SBA-15.<sup>51,52</sup> Eles são obtidos por reações de *grafting* do precursor de titânio na superfície de SBA-15 <sup>51,53</sup> ou por heterocondensação de precursores de silício e titânio.<sup>52,54</sup> No entanto, para atender às expectativas, a heterocondensação requer um controle muito rígido das condições de síntese, como solventes e reagentes secos, concentração adequada de precursores e atmosfera inerte. Esse controle tende a evitar a agregação ou aglomeração de titânia, que produz alterações nas propriedades texturais devido ao bloqueio dos poros.<sup>55,56</sup> Vários trabalhos sobre titânia dispersos em materiais MCM-41 ou SBA-15 mostraram alterações nas isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>, causadas pela presença de óxido de titânio localizado dentro dos mesoporos, levando ao bloqueio parcial ou total ao interior dos poros. <sup>51,57,58</sup>

É importante obter óxido de titânio altamente disperso na superfície da SBA-15, pois os íons de titânio apresentam uma acidez de Lewis<sup>59</sup> que permite a imobilização de ligantes orgânicos,<sup>60</sup> bem como espécies eletroativas.<sup>61,62</sup> Além disso, a titânia apresenta propriedades físicas interessantes, como a capacidade semi-condutora.<sup>63</sup> Esse conjunto de características aliada à alta área superficial do material SBA-15, possibilita o uso de óxido de titânio na preparação de eletrodos com propriedades aprimoradas, como rápida taxa de transferência de elétrons, visando o desenvolvimento de sensores eletroquímicos,<sup>64</sup> ampliando as possibilidades de aplicações de titânia.

## 2.4.2 Óxido de nióbio

Outro composto que vêm despertando grande interesse para sua imobilização em suportes porosos é o óxido de nióbio, que apresenta promissoras propriedades físicas, químicas, ópticas e eletrônicas, como alto índice de refração, elevado “*band gap*”, estabilidade química e resistência à corrosão.<sup>22</sup> Alguns parâmetros de síntese podem interferir na eficiência do óxido de nióbio quando imobilizado em sílicas mesoporosas ordenadas, tais como a natureza do suporte, pH do meio e a fonte de nióbio.<sup>65</sup> Sabe-se que sílicas contendo óxido de nióbio apresentam sítios ácidos de Brønsted e Lewis, que permanecem ligados à superfície do suporte, mesmo na presença de água.<sup>23</sup>

O óxido de nióbio tem sido aplicado como catalisador em inúmeras reações químicas, como por exemplo, desidratação, hidratação, esterificação, hidrólise, condensação, desidrogenação, alquilação, fotoquímica, polimerização e reações de oxidação. Quando imobilizado em suportes porosos vem sendo aplicado em dispositivos ópticos e eletrônicos, sensores eletroquímicos e materiais de troca iônica.<sup>22,65,66,67,68,69</sup>

A imobilização da nióbia em suportes de alta área superficial favorece o aumento do número de sítios ativos, e sua dispersão na superfície da sílica pode levar a formação de ligações Si-O-Nb, que resultam em uma fina camada com forte interação, que apresenta redução da mobilidade e consequentemente estabilidade química e térmica.<sup>22,69</sup>. Assim, os materiais de sílica mesoporosa são ideais para proporcionar uma dispersão adequada de espécies de nióbio e serem aplicados como suporte para catalisadores heterogêneos, de modo que o nióbio fique altamente disperso, melhorando sua atividade catalítica, bem como a seletividade em diferentes reações. Na literatura já foram relatadas sínteses de óxido de nióbio disperso em materiais ordenados do tipo SBA-15 e MCM-41, e a aplicação desses materiais como catalisadores para a produção de biodiesel.<sup>67,68</sup>

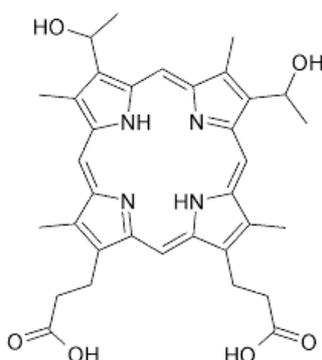
O óxido de nióbio também é conhecido por sua afinidade em adsorver, por exemplo, espécies moleculares que apresentem grupos carboxílicos em sua estrutura. Sendo assim, a nióbia tem sido proposta como uma alternativa para a imobilização de espécies que apresentem esses grupos funcionais, como as porfirinas carboxiladas que são muito usadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.<sup>22,69</sup>

Neste trabalho, a partir do material SBA-15 disperso com uma fina camada de óxido de nióbio, buscou-se a imobilização da espécie eletroativa hematoporfirina de cobalto, e posterior confecção de eletrodo de pasta de carbono.

### 2.4.3 Porfirinas

As porfirinas são uma classe de compostos macrocíclicos fotossensíveis, que ocorrem amplamente na natureza, os quais desempenham um importante papel em vários processos biológicos. As porfirinas e macrociclos similares são encontrados na hemoglobina atuando no transporte de oxigênio e na clorofila, onde atuam em processos de transferência de elétrons. Além de possuir aplicação em sistemas biológicos, estudos vêm sendo desenvolvidos para sua aplicação como fotossensibilizador em terapia fotodinâmica,<sup>70</sup> catalisadores,<sup>71</sup> sensores,<sup>19,72</sup> entre outros.

A porfirina é uma espécie de macrociclo com estrutura de anel, contendo 4 nitrogênios na parte central, conforme representado na Figura 7. A presença desses nitrogênios possibilita a coordenação com metais de transição. Derivados da porfirina apresentam a substituição dos hidrogênios nas posições periféricas do anel por cadeias laterais, como metilas, etilas, etc. A Figura 7 apresenta a estrutura de um derivado da porfirina, a hematoporfirina.



**Figura 7.** Representação da estrutura da hematoporfirina.

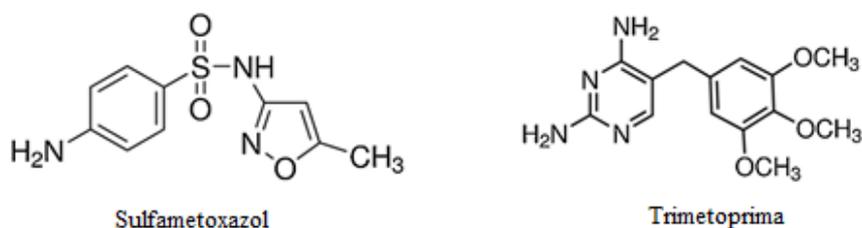
As propriedades fotofísicas e eletroquímicas das porfirinas podem ser controladas através da coordenação de diferentes íons metálicos. As porfirinas que possuem um metal coordenado no centro do anel são denominadas de metaloporfirinas. Diferentes metaloporfirinas têm sido empregadas como fotossensibilizadores para a fotodegradação de poluentes, incluindo as metaloporfirinas de Cu (II), Zn (II), Co (II), Fe (III) Mn (III) e Sn (IV).<sup>73</sup>

As metaloporfirinas têm sido amplamente estudadas como catalisadores de oxidação seletiva homogênea e hidroxilação de hidrocarbonetos. Em sistemas homogêneos as porfirinas apresentam algumas limitações importantes, como a dificuldade de recuperação e a instabilidade pela degradação oxidativa do anel, pelo fato do macrociclo ser fotossensível.<sup>73</sup> Portanto, essas espécies eletroativas adsorvidas em suportes sólidos têm recebido atenção especial como novos e promissores materiais para fabricar sensores eletroquímicos, para tornar o catalisador mais fácil de manusear e separar do meio de reação, assim como estabilizar os sítios ativos e melhorar seu desempenho catalítico.<sup>69,74</sup>

#### 2.4.5 Sulfametoxazol e Trimetoprima

O sulfametoxazol (4-amino-N-(5-metil-3-isoxazolil) benzenossulfonamida é um dos antibióticos mais comumente usados na classe das sulfonamidas devido ao seu baixo custo e eficiência no tratamento de doenças bacterianas. Entretanto, o sulfametoxazol apresenta risco ambiental devido à sua toxicidade crônica e atividade mutagênica e até mesmo potencial desregulação endócrina.<sup>75</sup>

O sulfametoxazol quando combinado com outro fármaco, o trimetoprima (2,4-diamino-5-(3,4,5-trimetoxibenzil) pirimidina), na proporção de 5: 1, aumenta o espectro de atividade, estes são considerados fármacos eficazes principalmente no tratamento de infecções urinárias.<sup>75,76</sup> Portanto, a determinação simultânea dessas drogas, em fluidos corporais, ou no meio ambiente, requer abordagens sensíveis, seletivas e de baixo custo.



**Figura 8.** Fórmula estrutural dos fármacos sulfametoxazol e trimetoprima.

O controle de nível desses medicamentos nos fluidos corporais é essencial para os pacientes em tratamento. Portanto, técnicas que apresentem baixo custo, alta

sensibilidade e portabilidade levam ao monitoramento e resposta rápida, melhorando a qualidade do diagnóstico médico.

O interesse na investigação desses fármacos, bem como sua determinação quantitativa em fármacos e fluidos biológicos tem sido crescente. Diversas técnicas analíticas têm sido utilizadas para determinação desses antibióticos em matrizes distintas, como espectrofotometria,<sup>77</sup> eletroforese<sup>78</sup> e cromatografia líquida de alta eficiência.<sup>79</sup> No entanto, todos esses métodos são demorados e exigem equipamentos caros, além da necessidade de pré-tratamento das amostras. Essas desvantagens inerentes tornam inviável a aplicação em tempo real e *in situ*.

#### 2.4.6 Ácido oxálico

O ácido oxálico (AO) é um ácido que apresenta alta solubilidade em água, encontrado em plantas, animais e micróbios. No corpo humano, pode se combinar facilmente com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  para formar sais menos solúveis. Altos níveis de AO no sistema digestivo contribuem para a formação de cálculos renais, ele se converte em oxalato desses metais no corpo, que apresentam baixo produto de solubilidade, impedindo a sedimentação de cálcio nos ossos.<sup>80</sup> Portanto, devido a sua toxicidade há uma demanda crescente por sua determinação em alimentos, urina e sangue.

Para determinação de ácido oxálico são empregadas várias técnicas analíticas, como cromatografia líquida de alta eficiência,<sup>81</sup> espectrofotometria,<sup>82</sup> e métodos enzimáticos.<sup>83</sup> No entanto, esses métodos instrumentais apresentam algumas desvantagens, como alto custo, baixa sensibilidade e seletividade insuficiente em comparação com técnicas eletroquímicas.

Raouf e colaboradores<sup>84</sup> desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em pasta de carbono modificada com Pd/SBA-15 para determinação de AO em amostras reais. O método proposto mostrou um bom resultado, indicando que o eletrodo modificado poderia ser aplicado em amostras de alimentos de forma rápida e simples. Zhang et. al<sup>85</sup> investigaram a determinação de AO em amostra de espinafre, utilizando um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas, obtendo sucesso na oxidação eletroquímica do AO.

A eletroanálise tem atraído considerável atenção na pesquisa nas últimas décadas, visto que esses métodos eletroquímicos oferecem alta sensibilidade para determinar, quantificar e monitorar a concentração de diferentes espécies orgânicas e inorgânicas.

#### **2.4.7 Ácido úrico**

O ácido úrico (AU) é o produto final do metabolismo das purinas no corpo humano. O nível extremamente alto de AU no sangue pode ser sintoma de várias doenças, como hiperuricemia, gota, e síndrome de Lesch-Nyhan.<sup>86</sup> Há evidências crescentes de uma relação entre hiperuricemia e hipertensão, doença renal, síndrome metabólica, diabetes e doença cardiovascular. Níveis extremamente baixos de ácido úrico também podem causar estresse oxidativo e esclerose múltipla em humanos.<sup>86,87</sup>

Geralmente, o nível normal de ácido úrico está dentro da faixa de 0,13-0,46 mM (2,18-7,7 mg/dL) no soro e 1,49-4,46 mM (25-74 mg/dL) na urina.<sup>86,87</sup> Os métodos convencionais usados para detecção de AU são baseados em espectrofotometria<sup>88</sup> fluorimetria,<sup>89</sup> cromatografia líquida de alta eficiência,<sup>90</sup> eletroforese capilar,<sup>91</sup> etc. Estas técnicas, apesar de serem adequadas, apresentam baixa especificidade, alto custo, exigência de uma grande quantidade de amostra, mão de obra qualificada e incapacidade de análise no local.

Por outro lado, as técnicas eletroquímicas se destacam pelo relativo baixo custo, rapidez e baixos limites de detecção obtidos, possibilitando o desenvolvimento de sensores para compostos eletroativos em diferentes substratos. Dessa forma, a determinação quantitativa de AU em vários níveis no sangue e na urina é de grande importância no diagnóstico de doenças relacionadas.

Neste trabalho foram desenvolvidos materiais com estrutura ordenada de poros, com elevada área de superfície, e modificados quimicamente para determinação eletroquímica de analitos de interesse. Pretende-se ainda estudar a influência das características texturais no desempenho desses eletrodos.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

Desenvolver materiais à base de sílica contendo óxidos de titânio ou nióbio, com propriedades químicas e texturais planejadas, que apresentem potencialidade de aplicação como eletrodos para confecção de sensores eletroquímicos.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- Desenvolver sílicas com estrutura de poros ordenada;
- Desenvolver xerogéis de sílica com porosidade controlada;
- Desenvolver materiais à base de sílica contendo óxidos de nióbio e titânio com propriedades texturais planejadas, usando-se o método de *grafting*;
- Imobilizar espécies eletroativas como hematoporfirina na superfície dos materiais porosos;
- Caracterizar os materiais sintetizados utilizando várias técnicas;
- Relacionar as características texturais com as propriedades químicas dos materiais;
- Estudar a viabilidade de aplicação dos materiais contendo espécies eletroativas como eletrodos para desenvolvimento de sensores eletroquímicos;

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

Os reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho foram: acetona, ácido fluorídrico (40%), brometo de hexadeciltrimetilamônio (CTAB) (99%), cloreto de potássio (99,5%), etanol (99,9%), hexano (96%), tolueno, ferricianeto de potássio (99%), hexacianoferrato de potássio trihidratado (99,5%) e tetrahidrofurano provenientes da Merck. O ortossilicato de tetraetila (TEOS) (98%), sulfametoxazol, trimetoprima (98%), dopamina (98%), ácido úrico (98%) grafite em pó (99%), acetilcetona (99%), dimetilformamida (99,8%) e glicose foram adquiridos da Sigma-Aldrich. Isopropóxido de titânio (TIPOT) (99%), pentacloro de nióbio, hematoporfirina, Pluronic®P-123 foram provenientes da Aldrich. Ácido acético glacial (99,7%) e hidróxido de sódio (28%) foram obtidos da Dinâmica. Ácido bórico e clorofórmio da Neon (99,5%), ácido fosfórico (85%) da Vetec, éter etílico (98%), hidróxido de amônio (28%) e ácido ascórbico (99%) da Quimex e o óleo mineral foi obtido da marca de Nujol. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas da Nanocyl NC 7000 e o nitrato de sódio (99%) da Quimica Moderna. O acetato de cobalto hexahidratado, acetato de etila foram obtidos da Synth. Todas as soluções foram preparadas com água destilada.

### 4.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS

#### 4.2.1 Síntese de SBA-15

A sílica mesoporosa ordenada do tipo SBA-15 foi sintetizada adaptando-se o método hidrotérmico já relatado na literatura,<sup>2</sup> utilizando o copolímero tribloco Pluronic® P-123 como direcionador de estrutura, o TEOS como fonte de sílica em meio ácido. Para a síntese, primeiramente dissolveu-se 2 g de Pluronic em 75 mL de ácido clorídrico 1,6 mol·L<sup>-1</sup>. O sistema permaneceu à temperatura de 40°C e agitação magnética até a completa dissolução do surfactante. Logo após foram adicionadas lentamente 4,6 mL de TEOS e o sistema permaneceu sob agitação e aquecimento durante 24 horas. Em seguida o material foi transferido para autoclave, o qual foi preenchido com 80% do seu volume, e submetido a tratamento hidrotérmico a 100°C por mais 24 horas. Após este período, o

sólido branco foi filtrado à vácuo, lavado com aproximadamente 2 litros de água destilada e seco em estufa a 80°C por 4 horas. Posteriormente para remoção do direcionador de estrutura o material foi calcinado em mufla durante 6 horas a 550 °C.

#### **4.2.2 Síntese de MCM-41**

Para a síntese de MCM-41, utilizou-se o procedimento adaptado da literatura.<sup>1</sup> Foi dissolvido 2,40 g de CTAB em 120 mL de água destilada e 9 mL de hidróxido de amônio. O sistema foi mantido à temperatura de 50 °C e agitação magnética. Após a homogeneização da mistura, adicionou-se lentamente 11,4 mL de TEOS, a reação permaneceu em agitação durante 24 horas. Após este período, a mistura foi transferida para autoclaves e submetida a tratamento hidrotérmico a 100 °C durante 24 horas. Separou-se o precipitado por filtração a vácuo, lavou-se com água destilada e secou-se a 80 °C durante 4 horas. A amostra foi calcinada a 550 °C durante 6 horas para remoção do surfactante.

#### **4.2.3 Xerogel Mesoporoso (SiO<sub>2</sub>- Meso)**

A síntese do xerogel mesoporoso foi preparada pelo método sol-gel, baseado na hidrólise e policondensação de TEOS, utilizando ácido fluorídrico como catalisador.<sup>28</sup> Foram utilizados 5,0 mL de TEOS, 5,0 mL de etanol, 2,0 mL de água e 5 gotas de ácido fluorídrico (40%). A mistura foi agitada manualmente e deixada para gelificação e evaporação do solvente em condições ambiente por 15 dias. O xerogel obtido foi triturado e lavado com água destilada e etanol, sendo posteriormente seco sob vácuo na temperatura de 80 °C por 2 horas. O material obtido foi denominado SiO<sub>2</sub>-Meso.

#### **4.2.4 Xerogel Microporoso (SiO<sub>2</sub>-Micro)**

O material com microporos foi preparado pelo método sol-gel utilizando TEOS como precursor, ácido clorídrico e ácido acético como catalisadores. Para a síntese, 5 mL de TEOS e 5 mL de etanol foram misturados. Em seguida, foram adicionados 5 mL de ácido acético glacial e 0,1 mL de ácido clorídrico (0,1 mol·L<sup>-1</sup>). A mistura foi coberta com papel filtro e deixada para gelificação e evaporação do solvente, durante duas

semanas à temperatura ambiente. O xerogel obtido foi triturado, lavado com água destilada e etanol, após seco a 80 °C sob vácuo. O material foi denominado SiO<sub>2</sub>-Micro.

#### **4.2.5 Modificação da superfície de SBA-15 com óxido de titânio pelo método *grafting* (SBA/Ti)**

##### **4.2.5.1 Síntese I**

Para a adição de dióxido de titânio, primeiramente procedeu-se a ativação da sílica através do aquecimento sob vácuo da SBA-15 à temperatura de 120 °C durante 10 horas. Sob atmosfera de nitrogênio e agitação mecânica, foi adicionado a esta sílica, 80 mL de tolueno e o TIPOT em diferentes quantidades. A mistura permaneceu sob refluxo durante 3 horas, sempre sob agitação mecânica e atmosfera inerte. O sólido foi recuperado através de centrifugação e, após lavado com tolueno, água e éter etílico. Após, a amostra foi seca em estufa a 100 °C e posteriormente calcinada a 500 °C durante 6 horas. Para adição de titânio nas reações de *grafting* foram realizadas várias sínteses com diferentes quantidades: 0,5, 0,75, 1,0 e 1,5 mmol de precursor, por grama de material. As amostras foram denominadas SBA/Ti (0,5, 0,75, 1 e 1,5 respectivamente).

##### **4.2.5.1 Síntese II**

O mesmo procedimento apresentado acima foi aplicado usando 0,5 mmol de TIPOT por grama de SBA-15 três vezes repetidas, ou seja, o mesmo material foi submetido a três reações de enxerto em sequência, utilizando 0,5 mmol de TIPOT em cada procedimento. Os materiais SBA-15 com óxido de titânio obtidos foram designados como SBA/Ti (0,5)-1, SBA/Ti (0,5)-2 e SBA/Ti (0,5)-3, onde 1, 2 e 3 especificam o número de procedimentos de enxerto. Eles foram planejados para ter 0,5, 1,0 e 1,5 mmol de óxido de titânio por grama de material, respectivamente. Finalmente, os materiais foram calcinados a 500 °C por 5 h.

#### **4.2.6 Modificação da superfície de SBA-15 com óxido de nióbio pelo método *grafting* (SBA/Nb)**

Para a imobilização de óxido de nióbio na sílica organizada, 2,5 g de SBA-15 foi previamente ativada. Em um sistema adaptado com um condensador e fluxo de gás inerte, adicionou-se 30 mL de tolueno, a SBA-15 ativada e o pentacloreto de nióbio dissolvido em 10 mL de etanol absoluto. A mistura permaneceu sob agitação mecânica e temperatura de refluxo durante 18 horas. Após o material foi filtrado em atmosfera inerte e seco à vácuo. Para adição de óxido de nióbio pelo método *grafting* foi adicionado 0,5 mmol de pentacloreto de nióbio, a amostra foi denominada SBA/Nb.

#### **4.2.7 Metalação da hematoporfirina**

A metalação foi realizada segundo métodos descritos por Falk e Zahavi com algumas modificações.<sup>92,93</sup> Foi dissolvido 50 mg de hematoporfirina em 5 mL de clorofórmio e 7 mL de tetrahidrofurano (THF). Sob atmosfera de nitrogênio e constante agitação mecânica foi adicionado 50 mg de acetato de cobalto dissolvido em 4 mL de ácido acético glacial. Após 4 horas de reação, foi adicionado uma mistura de solventes ácido acético: acetato de etila (1:8) para precipitar o excesso de cobalto, o precipitado foi eliminado por centrifugação e no sobrenadante foi adicionado 16 mL de hexano e foi deixado na geladeira a 5 °C durante 24 horas. O precipitado formado foi separado por centrifugação e foi seco sob vácuo.

#### **4.2.8 Adição de hematoporfirina de cobalto ao SBA/Nb (SBA/NbHpCo)**

Para a imobilização da hematoporfirina metalada, a mesma foi dissolvida em 10 mL de etanol absoluto e após foi adicionado 2 g de SBA/Nb, deixou-se a mistura agitando em um tubo falcon durante 24 horas. Após este período o sólido foi filtrado. O material foi seco em estufa a 100 °C durante 30 minutos e denominado SBA/NbHpCo.

### 4.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização visando avaliar as propriedades estruturais, texturais e morfológicas dos materiais sintetizados antes e após as modificações. As técnicas utilizadas e os parâmetros de análise são apresentados a seguir:

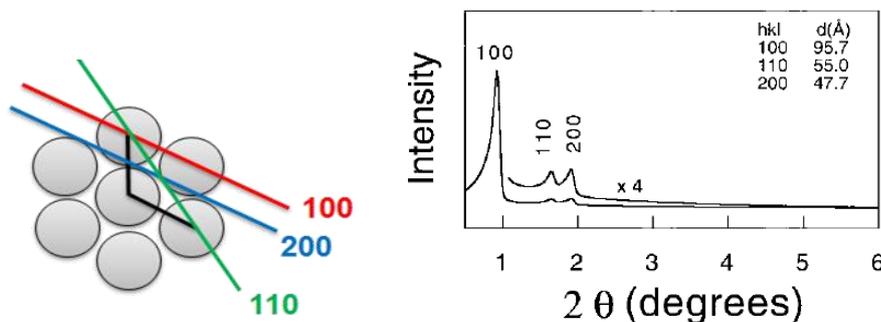
#### 4.3.1 Difração de raios X

A difração de raios X é uma técnica utilizada para determinar a distância relativa entre os planos de átomos de materiais cristalinos ou amorfos com estruturas ordenadas periodicamente em escalas atômicas, como por exemplo os materiais SBA-15 e MCM-41.<sup>94</sup>

Um feixe de raios X monocromático é incidido sobre a amostra, sendo espalhado pela densidade eletrônica das unidades estruturais do cristal, originando o fenômeno de difração. A intensidade dos picos de difração, em diferentes ângulos, respeita a Lei de Bragg (Equação 1), que estabelece a relação entre o ângulo e a distância interplanar.

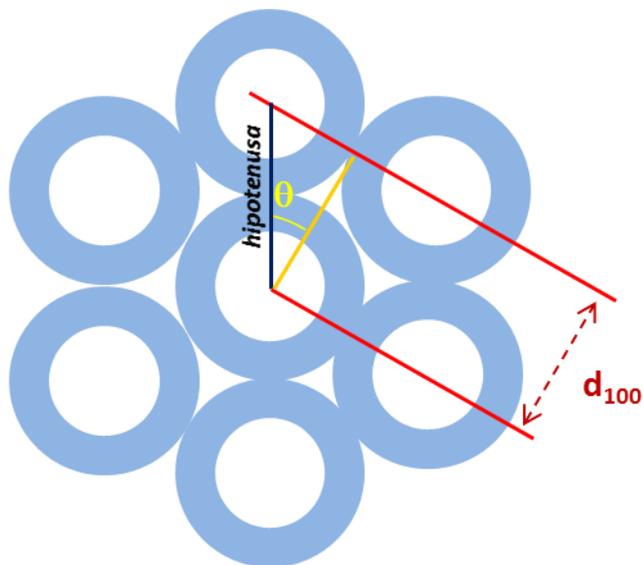
$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Equação 1}$$

Onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X incidentes,  $d$  é distância interplanar e  $\theta$  é o ângulo de incidência da radiação sobre o plano. A Figura 9 apresenta um difratograma típico de um material com estrutura ordenada de poros, juntamente com uma representação da sua ordenação hexagonal, especificando os principais planos cristalográficos.



**Figura 9.** Representação dos planos de difração juntamente com difratograma de raios X característico dessa estrutura adaptado da referência 2.

O pico mais intenso corresponde a distância interplanar (100) que é obtida a partir da Equação 1. Conhecendo-se também o diâmetro de poros pode-se então calcular a espessura da parede dos poros desses materiais ordenados aplicando-se a Equação 2, deduzida na representação da Figura 10.



**Figura 10.** Representação esquemática do cálculo da espessura da parede do poro.

$$Hipotenusa = \frac{d_{100}}{\cos \theta} \quad \text{Equação 2}$$

$$Espessura \text{ da parede} = Hipotenusa - Diâmetro \text{ de poro}$$

As análises de difração de raios X das amostras em pó foram obtidas utilizando um difratômetro modelo D500 da Siemens, usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0,154056$  nm). Proveniente de um tubo de raios X, os espectros de difração foram medidos nos ângulos  $2\theta$  de 0,2 a 5° e 10 a 80°.

#### 4.3.2 Isotermas de Adsorção e Dessorção de N<sub>2</sub>

A obtenção das isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> foi realizada na temperatura do nitrogênio líquido utilizando um equipamento Tristar II 3020 Krypton Micromeritics. As amostras foram previamente submetidas a tratamento térmico a 120 °C

sob vácuo por 10 h. A área superficial dos materiais foi determinada pelo método BET (Brunauer, Emmett e Teller) e as curvas de distribuição de tamanho de poros pelo método BJH (Barret, Joyner e Halenda) e para a curva de distribuição de microporos, utilizou-se o método DFT (Density Functional Theory).<sup>95</sup>

#### **4.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)**

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM modelo 2010, operando a 120 keV e no microscópio JEM 1200 EXII, operando em uma tensão entre 80 kV. As suspensões de pós foram obtidas dispersando as amostras em álcool isopropílico e utilizando um banho de ultrassom, durante 5 min. Após foram adicionadas duas gotas dessa dispersão sobre uma “*grid*” de cobre revestida com carbono, seguido de secagem à temperatura ambiente.

#### **4.3.4 Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS)**

As análises de EDS foram realizadas utilizando um equipamento SEM Jeol LV5800, com espectrômetro EDS Thermo Scientific, filamento de tungstênio, tensão de 15 kV, no software Noran System Six. Os parâmetros de quantificação foram: correção de matriz PROZA, ajuste de filtro de correção de background sem padrões para quantificação de TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub> (em óxidos). As amostras foram previamente compactadas como pastilhas (pressionadas com 4,6 ton. cm<sup>-2</sup>), para evitar artefatos analíticos devido à porosidade da amostra.

#### **4.3.5 Espectroscopia na região do UV-Vis na forma de pó**

Utilizou-se um espectrofotômetro Agilent CARY 5000 para obtenção dos espectros na região do UV-Visível, por refletância difusa (R). Foi analisada a janela espectral entre 200 nm a 800 nm. Considerando que os grãos apresentam diâmetro muito maior que o comprimento de onda incidente, é possível assumir que o coeficiente de espalhamento de luz (s) é constante em todo o espectro. Assim, utilizou-se a função de Kubelka-Munk,<sup>96</sup> a qual permite que as bandas observadas sejam atribuídas

majoritariamente à absorção de luz do sistema a partir do seu coeficiente de extinção (k), conforme Equação 3:

$$k/s = (1 - R)^2/2R \quad \text{Equação 3}$$

#### 4.3.6 Medidas eletroquímicas

A voltametria cíclica (VC) e a voltametria de pulso diferencial (VPD) tornaram-se técnicas muito utilizadas para o estudo de reações redox, visto que são simples, rápidas e de alta sensibilidade. Dentre as inúmeras técnicas eletroquímicas, a VC permite obter informações sobre os processos que resultam de reações redox que ocorrem em solução.<sup>97</sup>

A técnica VC é baseada na medição da corrente resultante como uma função do potencial aplicado, do potencial inicial ( $E_i$ ) até potencial final ( $E_f$ ). Ao atingir  $E_f$ , a direção da varredura de potencial é invertida. A VC é realizada com três eletrodos, sendo o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, em relação a um eletrodo de referência, enquanto que um eletrodo auxiliar é usado para completar o circuito elétrico, conduzindo eletricidade da fonte de sinal para os outros eletrodos em solução. A resposta do sistema é uma curva de intensidade de corrente ( $I$ ) em função do potencial aplicado ( $E$ ).<sup>98</sup>

É possível através dos voltamogramas cíclicos identificar os seguintes parâmetros, potencial de pico anódico e catódico ( $E_{pa}$  e  $E_{pc}$ ), corrente de pico anódica e catódica ( $I_{pa}$  e  $I_{pc}$ ) e os potenciais de meio pico ( $E_p = E_{pa}/2$  e  $E_{pc}/2$ ) em que as correntes catódicas e anódicas atingem a metade do seu valor máximo. A velocidade da varredura na direção direta e reversa é constante, sendo possível usar modos de ciclo único ou multiciclo.<sup>99,100,101</sup>

Na voltametria de pulso diferencial (VPD) o princípio da técnica é baseado na diferença nas taxas de decaimento da corrente de carga e da corrente faradáica. Mede-se a corrente em dois pontos, antes da aplicação do pulso e no final do mesmo. O potencial aplicado será o produto da superposição periódica de pulsos de amplitude constante em uma rampa de potencial de corrente contínua. A intensidade da corrente de pico gerada será proporcional a concentração de analito.<sup>101</sup>

Inserido nesse contexto, este trabalho descreve a obtenção de materiais a base de sílica com diferentes características texturais previamente planejadas, e a influência

dessas características no desempenho desses materiais quando atuando como eletrodos. Além disso, esse trabalho propôs o método *grafting* para obtenção de óxido de titânio e nióbio altamente disperso na superfície dos poros de sílicas com estrutura ordenada de poros, do tipo SBA-15, e sua aplicação para modificação do eletrodo de pasta de nanotubos de carbono, seguida pela determinação simultânea de sulfametoxazol (SMX) e trimetoprima (TMP). Além disso, foi imobilizado hematoporfirina de cobalto no material SBA-15 com óxido de nióbio disperso, foi investigado seu uso na determinação eletroquímica de ácido oxálico e ácido úrico.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciostato/Galvanostato IviumStat utilizando-se uma cela eletroquímica de três eletrodos. Os eletrodos utilizados foram um eletrodo de calomelano saturado (ECS) e o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) como eletrodos de referência, um fio de platina usado como eletrodo auxiliar e o eletrodo de trabalho previamente preparado.

Os materiais SBA-15, MCM-41, SiO<sub>2</sub>-Meso e SiO<sub>2</sub>-Micro foram caracterizados por VC utilizando como sonda uma solução de ferrocianeto de potássio/ferricianato de potássio na concentração 1,0 mmol·L<sup>-1</sup>, para essas medidas a faixa de potencial utilizada foi de -0,2 até 0,8 V. Os EPCs modificados foram confeccionados utilizando 8 mg de sílica, 12 mg de pó de grafite, os quais foram misturados em gral de ágata para formar uma pasta de carbono homogênea. Após, foram adicionados 5 mg de óleo mineral e a pasta resultante foi colocada em uma cavidade com 1 mm de profundidade, em contato com um disco de platina com 0,6 cm de diâmetro, localizado na extremidade de um tubo de vidro, conectado a um fio de cobre. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente na presença de solução tampão Britton-Robinson (pH 8) e KCl 0,5 mol·L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. Os voltamogramas cíclicos foram realizados em diferentes taxas de varredura (de 10 a 110 mV·s<sup>-1</sup>). A área eletroativa (*A*) foi estimada aplicando o modelo de Randles-Sevcik,<sup>101,102</sup> apresentado na Equação 4:

$$I_p = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0 \cdot C \cdot v^{1/2} \quad \text{Equação 4}$$

Onde *I<sub>p</sub>* é a corrente de pico, *n* é o número de elétrons transferidos no processo redox, *A* é área eletroativa, *D<sub>0</sub>* é coeficiente de difusão, *C* é concentração. Então a inclinação pode ser escrita pela Equação 5:

$$\text{slope } (I_p v s v^{\frac{1}{2}}) = 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D_0 \cdot C \quad \text{Equação 5}$$

E a área eletroativa (A) pode ser calculada pela Equação 6:

$$A = \text{slope } (I_p v s v^{1/2}) / 2,69 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot D_0 \cdot C \quad \text{Equação 6}$$

A análise do antibiótico sulfametoxazol foi realizada com sucessivas adições de 50, 100, 200, até aproximadamente 1000  $\mu\text{L}$  de uma solução  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Para cada adição, a solução contida na cela permaneceu sob agitação por 60 segundos e a leitura foi realizada após repouso de 60 segundos. A faixa de potencial utilizada foi de 0,4 até 1,2 V e velocidade de varredura de  $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . As análises de voltametria de pulso diferencial foram conduzidas sob os seguintes parâmetros: tempo de pulso de 150 microssegundos, amplitude de pulso de 50 mV, velocidade de varredura de  $30 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , a faixa de potencial utilizada foi de 0,6 até 1,1 V. As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas usando em um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB PGSTAT 30/FRA 2, foi aplicado o potencial de meia onda com amplitude de 5 mV, na faixa de frequência de 100 kHz a 10 mHz.

O material SBA/Ti (3x0,5) foi usado para modificar o eletrodo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM), e testado para determinação de sulfametoxazol e trimetoprima (TMP). O mesmo foi confeccionado a partir da mistura de 6 mg de SBA/Ti (3x0,5), 6 mg de NTCPM e 50  $\mu\text{L}$  de óleo mineral. Esse material foi caracterizado por voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. As medidas de voltametria de pulso diferencial foram otimizadas, os valores dos parâmetros são os seguintes: amplitude de pulso 50 mV, tempo de pulso 50 microssegundos, taxa de varredura de  $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . O eletrodo Ag/AgCl foi utilizado como eletrodo de referência e o fio de platina como eletrodo auxiliar. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas à temperatura ambiente em solução tampão Britton-Robinson, na presença de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{NaNO}_3$  como eletrólito de suporte. A faixa de potencial utilizada foi de 0,2 até 1,3 V. Para os testes de reprodutibilidade foi realizado um pré-tratamento, variando o tempo (de 20 a 160 s), como etapa de limpeza para extrair antibióticos adsorvidos na superfície do material.

O material SBA/NbHpCo foi testado para determinação de ácido oxálico e ácido úrico através das técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. O

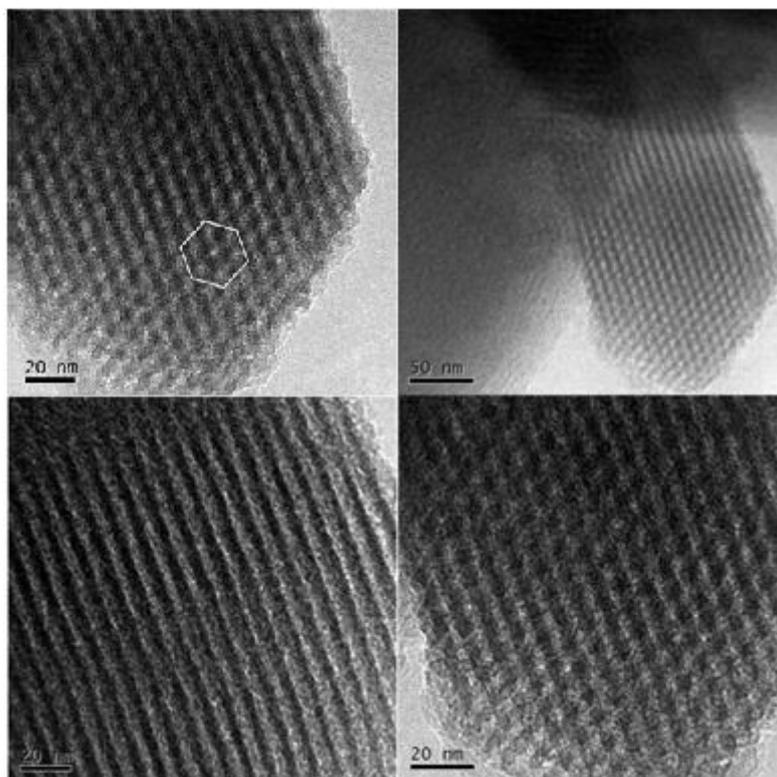
eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo e calomelano saturado (ECS), e como contra eletrodo foi empregado um fio de platina. Todas as medidas foram conduzidas a temperatura ambiente na presença de KCl 1 mol L<sup>-1</sup> como eletrólito suporte. A faixa de potencial utilizada para o ácido oxálico foi de 0,3 até 1 V e velocidade de varredura de 20 m·Vs<sup>-1</sup>, para o ácido úrico foi de 0,1 até 0,6 V para a VC e velocidade de varredura de 20 m·Vs<sup>-1</sup> e para a VPD o potencial utilizado foi de 0,1 a 0,4 V e velocidade de varredura de 5 m·Vs<sup>-1</sup>.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 SÍLICAS COM MICROESTRUTURA PLANEJADA E SUA AVALIAÇÃO NO DESEMPENHO DE ELETRODOS

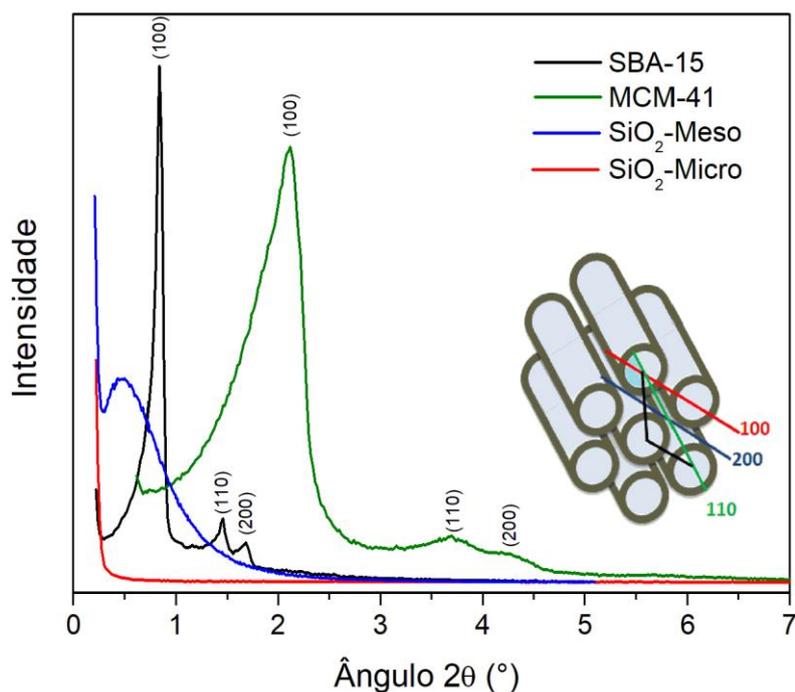
Nesta primeira etapa do trabalho, quatro materiais constituídos de sílica com características texturais diferentes foram obtidos e caracterizados usando-se diferentes técnicas, são eles SBA-15, MCM-41, SiO<sub>2</sub>-Meso e SiO<sub>2</sub>-Micro. Estes materiais foram utilizados como suportes para confecção de eletrodos visando estudar a influência das propriedades texturais do suporte no desempenho de eletrodos de pasta de carbono em processos eletroquímicos. Dois desses materiais, SBA-15 e MCM-41 apresentam estrutura ordenada e unimodal de poros. Enquanto que os outros dois materiais, SiO<sub>2</sub>-Meso e SiO<sub>2</sub>-Micro são xerogéis mesoporoso e microporoso, respectivamente.

Imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para a amostra SBA-15 estão apresentadas na Figura 11.



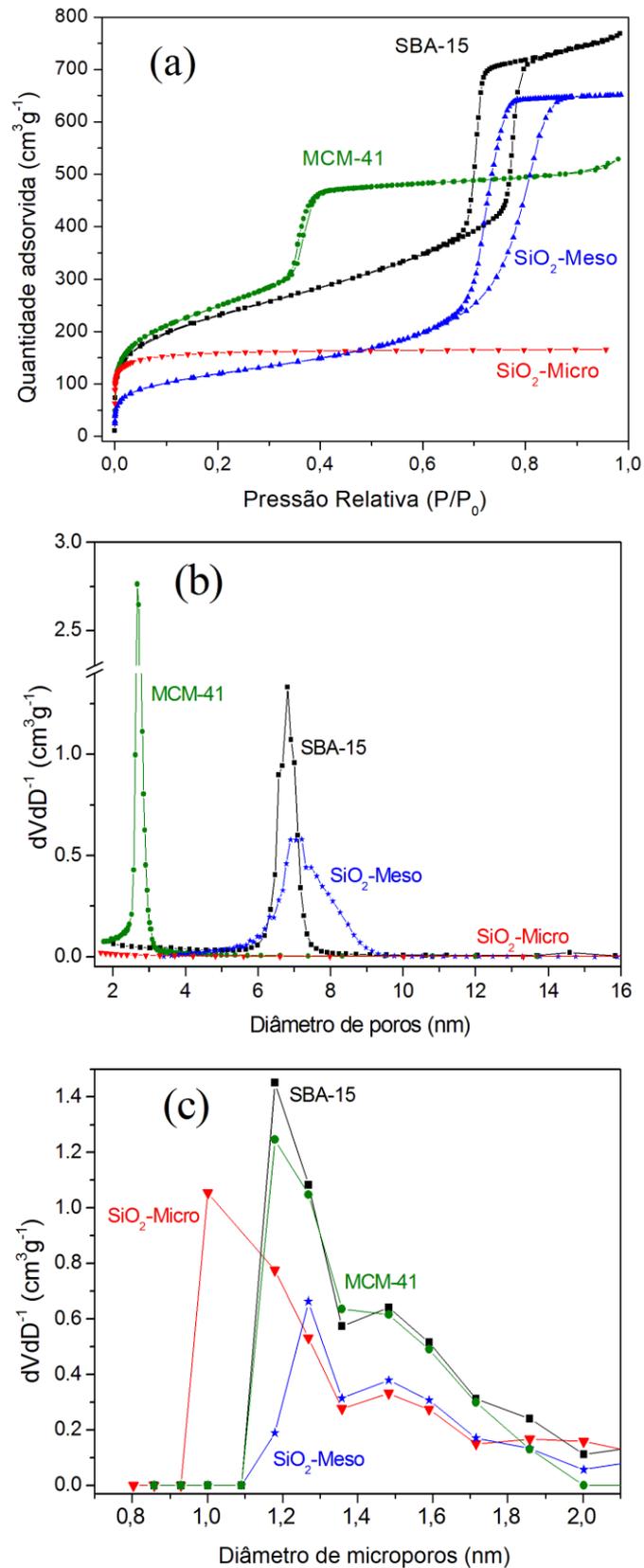
**Figura 11.** Imagens obtidas por MET da amostra SBA-15.

Pode-se observar que as imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostradas na Figura 11 revelam que o SBA-15 apresenta estrutura hexagonal altamente ordenada, com poros cilíndricos paralelos. A análise de difração de raios X para todos os materiais, para ângulos  $2\theta$  entre  $0,2^\circ$  e  $7,0^\circ$ , é mostrada na Figura 12.



**Figura 12.** Difrátogramas de raios X dos materiais SBA-15, MCM-41, SiO<sub>2</sub>-Meso e SiO<sub>2</sub>-Micro.

Para os materiais SBA-15 e MCM-41, foram observados padrões típicos de difração de ordem hexagonal, evidenciando os picos dos planos 100, 110 e 200.<sup>1,2</sup> A ordenação da estrutura do material SBA-15 pode ser vista claramente na imagem de MET da Figura 11. O principal pico nos ângulos  $0,88^\circ$  (SBA-15) e  $2,09^\circ$  (MCM-41), correspondem à distância interplanar do plano 100 e seus valores estimados são 10,5 nm e 4,2 nm, respectivamente. O material SiO<sub>2</sub>-Meso apresentou um pico de espalhamento amplo em ângulo baixo, no entanto, não é considerado um material com estrutura de poros ordenada. O material SiO<sub>2</sub>-Micro não apresentou picos de difração. A Figura 13 apresenta as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e as curvas de distribuição de tamanho de poros para todos os materiais.



**Figura 13.** Análise textural de todos os materiais: a) isothermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>, b) distribuição de tamanho de poros pelo método BJH; c) distribuição de tamanho de poros pelo método DFT.

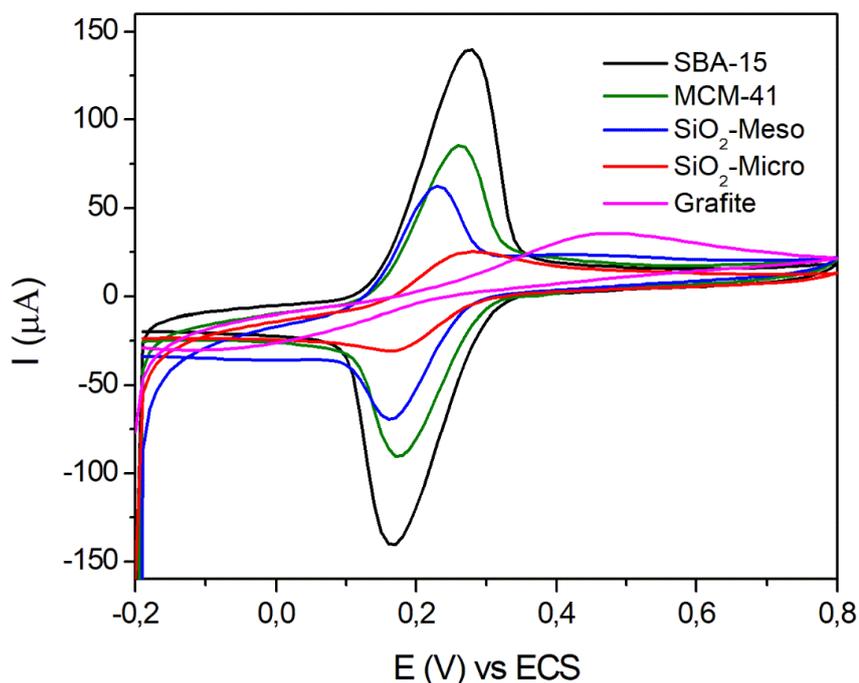
As isotermas apresentadas na Figura 13a dos materiais SBA-15 e MCM-41 mostram inflexões bem definidas em pressões relativas em torno de 0,7 e 0,35, respectivamente, que são típicas de materiais com estrutura de poros ordenada, com curvas paralelas de adsorção e dessorção, corroborando com os resultados de difração de raios X. Por outro lado, as isotermas dos materiais SiO<sub>2</sub>-Meso e SiO<sub>2</sub>-Micro não são características de materiais com estrutura ordenada de poros. O material SiO<sub>2</sub>-Meso mostra isoterma com perfil de material mesoporoso, enquanto o SiO<sub>2</sub>-Micro apresenta uma típica isoterma de material microporoso.<sup>2,103</sup>

A Figura 13b mostra as curvas de distribuição do tamanho dos mesoporos, onde é claramente visto uma distribuição estreita de poros para os materiais SBA-15 e MCM-41, que apresentam estruturas ordenadas de poros. Os diâmetros dos poros estimados pelos máximos das curvas são 6,8 nm e 2,7nm, respectivamente. Em relação ao material SiO<sub>2</sub>-Meso, apesar de apresentar mesoporos na mesma região do SBA-15, sua distribuição de tamanho é mais ampla, compatível com xerogel de sílica sintetizada usando HF como catalisador.<sup>28</sup> O material SiO<sub>2</sub>-Micro, sintetizado utilizando HCl como catalisador, não apresentou poros na região de mesoporos.

A distribuição de tamanho dos microporos é mostrada na Figura 13c. É possível observar que todos os materiais apresentam alguma microporosidade. Os materiais SBA-15 e MCM-41 apresentam perfil semelhante de distribuição de microporos, enquanto o material SiO<sub>2</sub>-Meso apresenta menor fração de microporos. O material SiO<sub>2</sub>-Micro mostra a curva de microporos levemente deslocada para valores mais baixos. É importante ressaltar que este material apresenta somente microporos.

Considerando a distância interplanar e o diâmetro dos poros obtido a partir do máximo da curva de distribuição de tamanhos de poros, é possível estimar a espessura da parede dos materiais SBA-15 e MCM-41, usando a equação 2, os valores obtidos foram 5,32 nm e 2,15 nm, respectivamente. Os valores obtidos revelam que a espessura da parede de SBA-15 é mais que o dobro da espessura da parede do MCM-41.

O comportamento eletroquímico de todos os materiais foi estudado por voltametria cíclica (VC) usando eletrodos de pasta de carbono. A Figura 14 mostra os voltamogramas cíclicos dos materiais SBA-15, MCM-41, SiO<sub>2</sub>-Meso, SiO<sub>2</sub>-Micro e grafite realizados em uma solução K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].



**Figura 14.** Voltamogramas cíclicos de todos os materiais, realizados em solução de  $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Utilizando  $\text{KCl } 0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , em tampão Britton-Robinson ( $\text{pH } 8,0$ ) e  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

O voltamograma cíclico para o grafite apresentou um par de picos redox de baixa intensidade, com grande diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico, próximos a  $0,4 \text{ V}$ . Por outro lado, todos os eletrodos modificados com sílica apresentaram melhor resposta quando comparados ao eletrodo de grafite não modificado. Para os eletrodos de pasta de carbono modificados os voltamogramas cíclicos mostram um par de picos redox quase reversíveis para o sistema  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ , sendo possível obter os parâmetros eletroquímicos que são mostrados na Tabela 1, como a razão entre corrente anódica e catódica ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) e a diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ). Esses parâmetros permitem avaliar a resistência de transferência de elétrons e a reversibilidade do processo redox envolvidos na superfície dos eletrodos modificados com pasta de carbono.

**Tabela 1.** Resultados texturais e parâmetros eletroquímicos obtidos utilizando o ferricianeto/ferrocianeto como espécie eletroativa.

Materiais	$S_{Bet}^a$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$VP^b$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$I_{pa}/I_{pc}^c$	$\Delta E_p^d$ (V)	$A^e$ ( $cm^2$ )
SBA-15	798	1,080	0,998	0,108	2,58
SiO <sub>2</sub> -Meso	414	0,996	0,899	0,067	1,83
MCM-41	883	0,744	0,945	0,086	2,01
SiO <sub>2</sub> -Micro	615	0,236	0,835	0,120	0,34

<sup>a</sup> = Área superficial ( $\pm 5 m^2 \cdot g^{-1}$ ); <sup>b</sup> = Volume de poros ( $\pm 0,001 cm^3 \cdot g^{-1}$ ); <sup>c</sup> = corrente de pico anódica/corrente de pico catódica; <sup>d</sup> = Diferença de potencial entre pico anódico e catódico; <sup>e</sup> = Área eletroativa.

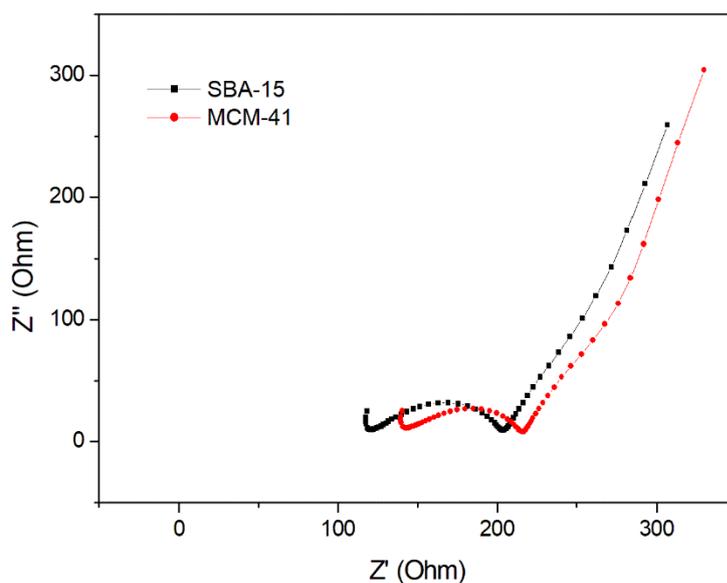
Os materiais SBA-15 e MCM-41, que apresentam estrutura de poros ordenada, mostram os maiores valores de área superficial. O material SiO<sub>2</sub>-Micro apresenta alta área superficial e baixo volume de poros, o que é compatível com a textura do material microporoso, visto que o volume dos poros está relacionado ao seu tamanho, e quanto menor o tamanho dos poros, menor será o volume destes.<sup>104</sup>

É possível observar uma relação simétrica  $I_{pa}/I_{pc}$  muito próxima de 1 para os materiais SBA-15 e MCM-41, indicando maior reversibilidade para materiais que apresentam estrutura de poros ordenada. Outro parâmetro que influencia a reversibilidade do sistema é a diferença entre os potenciais de pico catódico e anódico ( $\Delta E_p$ ). Para sistemas reversíveis, os valores de  $\Delta E_p$  aproximam-se de 0,059 V, indicando rápida transferência de elétrons. O  $\Delta E_p$  mais próximo deste valor foi obtido para o material SiO<sub>2</sub>-Meso. O valor de  $\Delta E_p$  para o MCM-41 foi de 0,086 V, e para SBA-15, o  $\Delta E_p$  foi ainda mais distante de 0,059 V. Considerando que ambos os materiais são altamente ordenados e apresentam o mesmo perfil de microporos, as principais diferenças entre ambos estão no tamanho dos mesoporos e na espessura das paredes. Assim, o alto  $\Delta E_p$  observado para o material SBA-15 pode ser interpretado levando-se em consideração uma maior resistência à transferência de elétrons, que foi interpretada como consequência da maior espessura da parede dos poros do SBA-15 em relação ao MCM-41 (Tabela 1). Esta espessura de parede maior pode aumentar a resistência à transferência de elétrons. Embora a sílica seja considerada um material isolante em processos eletroquímicos, os materiais de sílica utilizados no presente trabalho são nanoestruturados apresentando paredes finas com nanoporos interligados e superfície carregada. Essas características

permitem a transferência de elétrons *via* “hopping” ou outros mecanismos,<sup>20</sup> melhorando sua condutividade.

É possível observar através dos dados apresentados na Tabela 1, que a área eletroativa é influenciada pelas características texturais dos materiais. Os materiais com estrutura de poros ordenada, que apresentam maiores valores de área superficial, também apresentaram maior área eletroativa. No entanto, o volume de poros também desempenha um papel importante no valor da área eletroativa, pois o material SiO<sub>2</sub>-Meso, mesmo apresentando o menor valor de área superficial, apresenta área eletroativa significativa, provavelmente devido ao seu volume de poros. Na mesma tendência, o material SiO<sub>2</sub>-Micro, que apresentou volume de poro muito menor, também apresentou área eletroativa muito baixa, mesmo apresentando apreciável área superficial.

Visando determinar a resistência dos materiais, foram realizadas medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os materiais SBA-15 e MCM-41. O diagrama Nyquist está representado na Figura 15.



**Figura 15.** Medições de impedância eletroquímica para materiais com estrutura de poros ordenada.

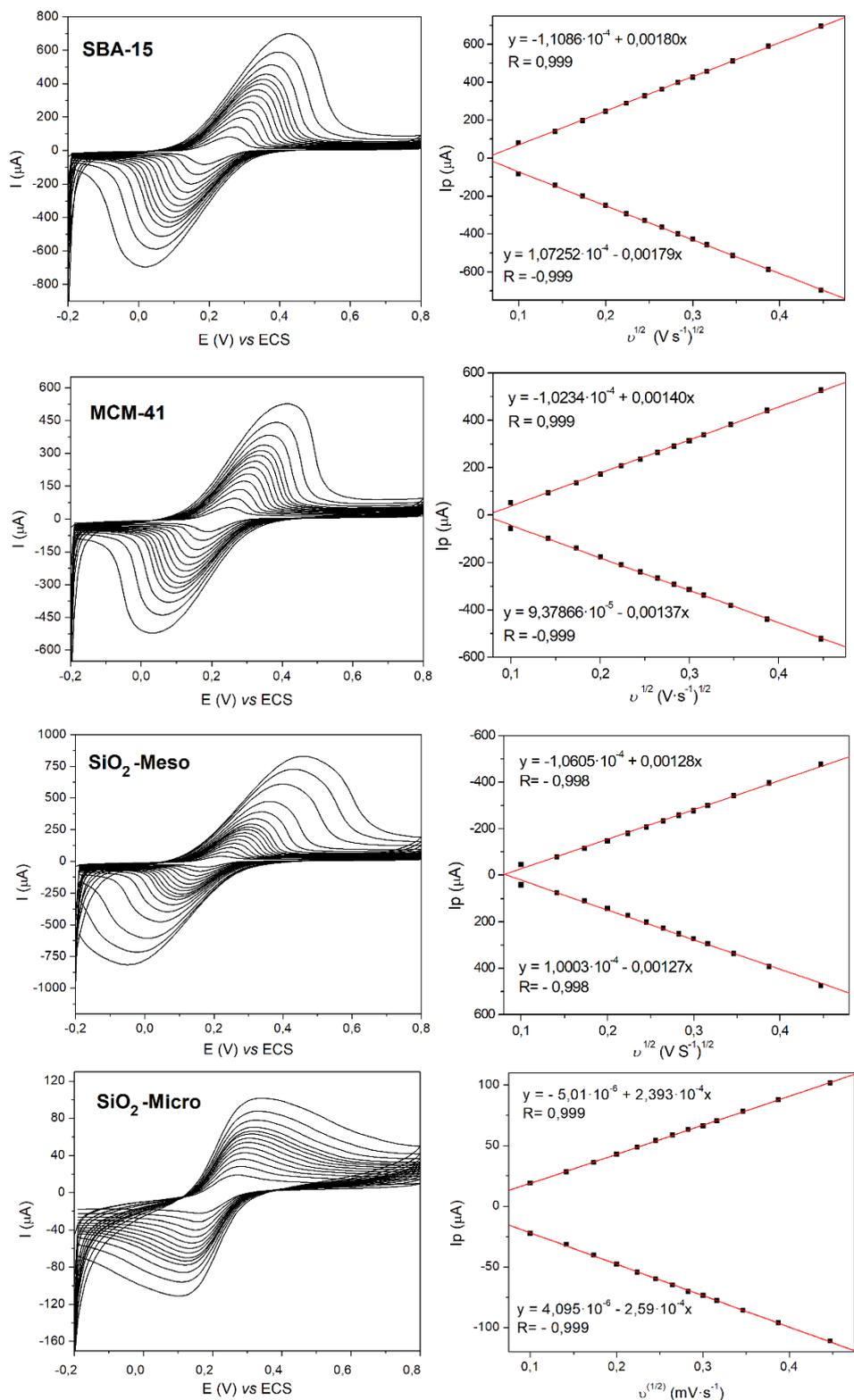
É possível estimar a resistência de transferência de carga para esses materiais através do diagrama de Nyquist. De fato, o valor de resistência obtido para o material SBA-15 foi maior ( $107,3 \Omega \text{ cm}^2$ ) do que para o material MCM-41 ( $87,3 \Omega \text{ cm}^2$ ), ou seja,

quanto maior a espessura da parede, maior é a resistência, de acordo com a discussão acima.

O material SiO<sub>2</sub>-Micro, que não possui mesoporos, apresentou também a menor reversibilidade, pois mostra relação simétrica I<sub>pa</sub>/I<sub>pc</sub> mais distante do valor 1 e o maior valor de ΔE<sub>p</sub>. Essa tendência foi interpretada considerando a estrutura compacta do material microporoso e seu baixo volume de poros. A estrutura compacta desta sílica (SiO<sub>2</sub>-Micro) deve apresentar maior resistência à transferência de elétrons. Portanto, o material SiO<sub>2</sub>-Micro apresentou o pior desempenho eletroquímico.

É importante destacar que todos os EPCMs apresentaram melhor resposta quando comparados ao EPC não modificado. Portanto, a sílica desempenha um papel importante melhorando a corrente de pico e diminuindo o ΔE<sub>p</sub> devido a formação de uma rede porosa de sílica que expõe a superfície do grafite. O tamanho das partículas de sílica é abaixo do nível micrométrico, enquanto o tamanho médio das partículas de grafite é de 45 μm.<sup>30,31</sup> Desta forma, durante a preparação da pasta de carbono, as pequenas partículas de sílica são inseridas entre as partículas de grafite, expondo sua superfície e conseqüentemente melhorando a resposta do eletrodo, entretanto, características diferentes entre os quatro materiais de sílica produziram diferentes respostas.

Para avaliar o processo eletroquímico na solução do eletrodo de interface, foram obtidos voltamogramas cíclicos com diferentes taxas de varredura (de 10 a 200 mV·s<sup>-1</sup>). A Figura 16 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos.



**Figura 16.** Voltamogramas cíclicos de todos os materiais obtidos em diferentes taxas de varredura de 10 a 200  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , realizados em solução de  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]/\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , e sua respectiva relação linear entre a raiz quadrada da velocidade de varredura e a intensidade da corrente de pico.

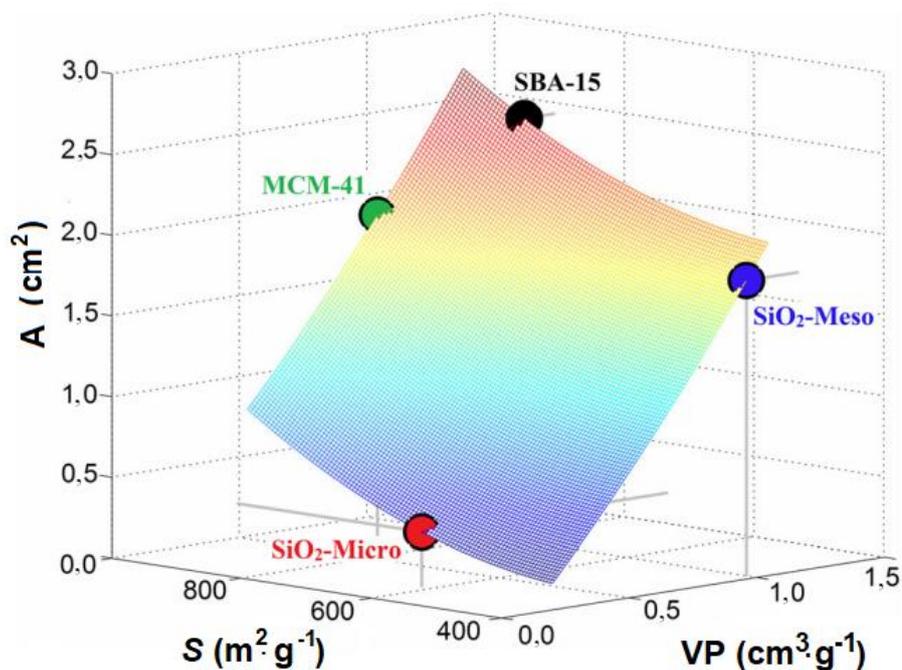
A relação linear entre a intensidade da corrente de pico e a raiz quadrada da taxa de varredura ( $v^{1/2}$ ) para todos os eletrodos, indicam que o processo redox na superfície dos eletrodos é controlado pelo processo de difusão. Portanto, foi possível estimar a área eletroativa (A) de todos os eletrodos aplicando o modelo de Randles-Sevcik,<sup>102</sup> (Equação 6).

Neste contexto, com o objetivo de comparar a contribuição dessas duas características texturais, área superficial e volume de poros, usou-se um modelo empírico de dados experimentais para área eletroativa (A) em função da área superficial ( $S_{BET}$ ) e volume de poros (VP). Todos os cálculos foram realizados com o software MatLab. A equação que apresentou melhor ajuste é apresentada abaixo (Equação 7), onde o valor encontrado de coeficiente de determinação  $R^2$  foi de 0,998, obtido para o modelo quadrático.

$$A = -1,8 \times 10^{-3} \times S_{BET} + 1,7305 \times VP + 1,6808 \times 10^{-6} \times S_{BET}^2 + 0,3934 \times VP^2 \quad \text{Equação 7}$$

É possível observar que a área eletroativa, para a faixa de valores estudada, apresenta uma dependência quadrática da área superficial e volume de poros. Sendo que o termo de primeira ordem para área superficial é negativo e o termo de segunda ordem, embora positivo, é muito baixo. Por outro lado, os coeficientes associados aos termos de primeira e segunda ordem para o volume de poros são consideravelmente maiores. Mostrando que para pequenos valores de volume de poros, um aumento de área superficial poderá resultar em uma diminuição da área eletroativa.

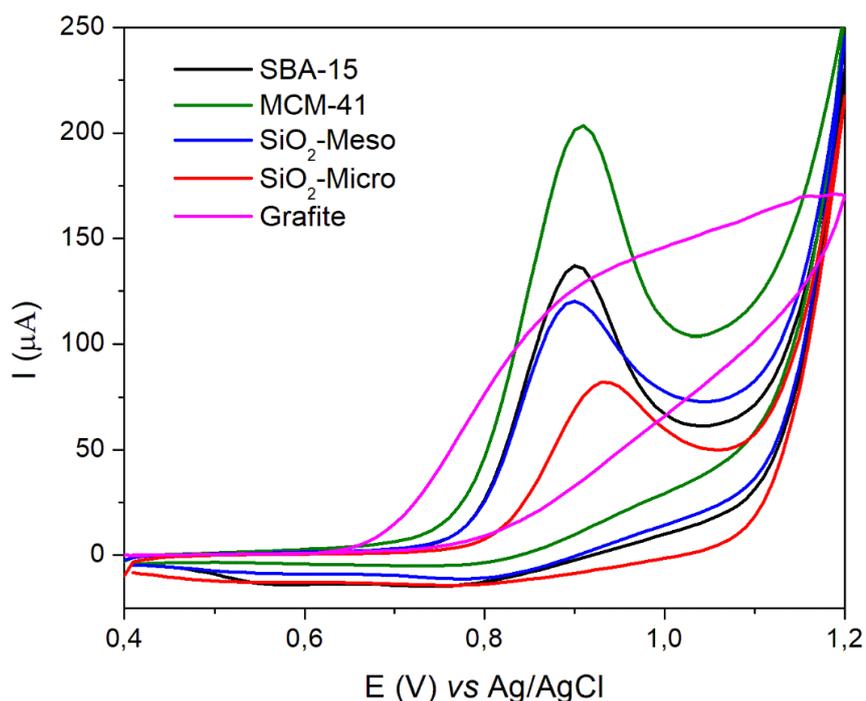
A Figura 17 mostra uma superfície de resposta para a área eletroativa em função da área superficial e volume de poros, obtida a partir da equação 7, para o intervalo de valores de área e volume de poros modelados.



**Figura 17.** Superfície de resposta da área eletroativa em função de área superficial e volume de poros, obtidas pela Equação 7.

É importante ressaltar que, como já discutido, o processo redox na superfície dos eletrodos é controlado por um processo de difusão, e assim, materiais com maior diâmetro de poros e elevado volume de poros devem facilitar esse processo. Embora, geralmente seja aceito na literatura que a área de superfície é um parâmetro importante que está relacionado à área eletroativa, neste trabalho é possível observar claramente que para um processo difusional, o volume de poros também influencia marcadamente na área eletroativa.<sup>105,106,107</sup> O gráfico apresentado na Figura 17 evidencia que a área eletroativa depende tanto da contribuição da área de superfície como do volume de poros.

Os eletrodos de pasta de carbono modificados com os materiais de diferentes características texturais foram utilizados para avaliar o comportamento eletroquímico de sulfametoxazol (SMX) por voltametria cíclica usando como referência o grafite, que apresenta baixa porosidade ( $S_{\text{BET}} = 3,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $\text{VP} = 0,010 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Os voltamogramas estão apresentados na Figura 18.



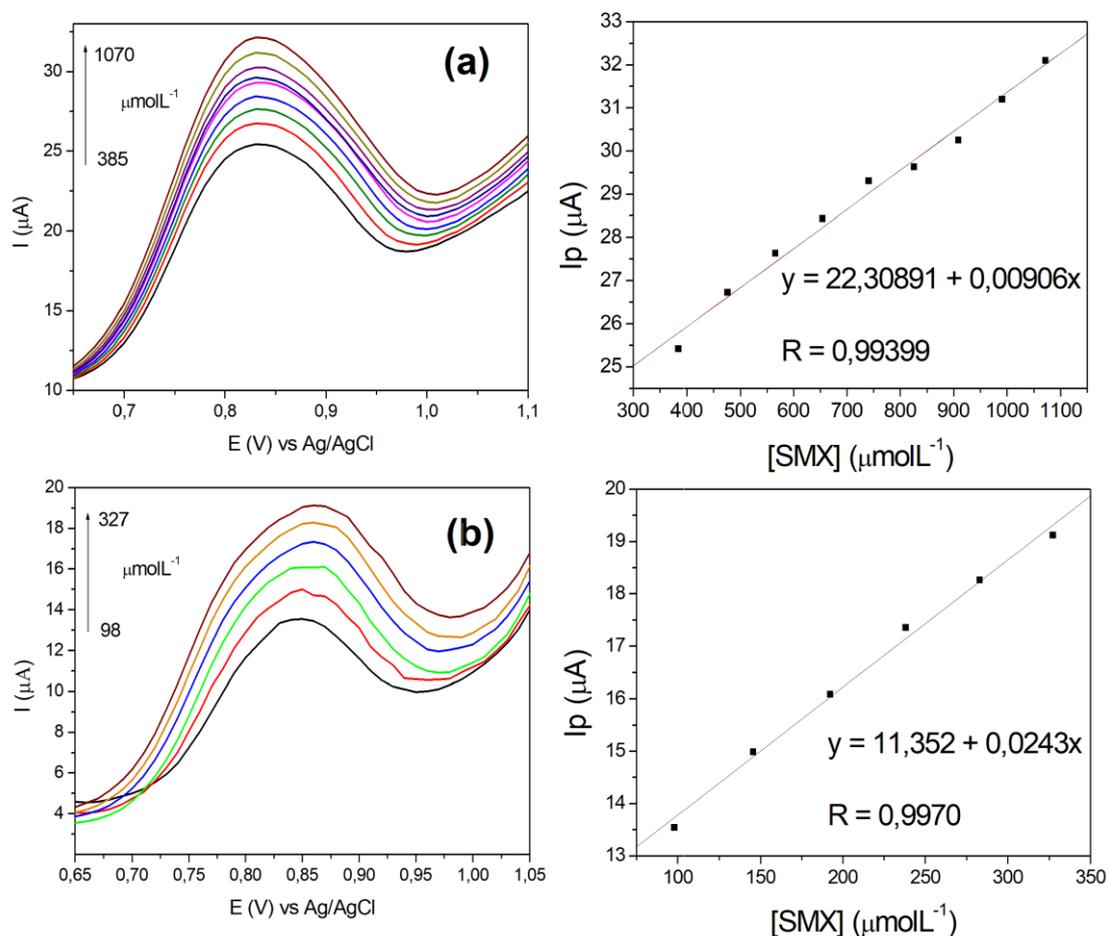
**Figura 18.** Voltamogramas cíclicos dos materiais SBA-15, MCM-41, SiO<sub>2</sub>-Meso, SiO<sub>2</sub>-Micro e grafite na presença de sulfametoxazol (0,454 mmol·L<sup>-1</sup>). Utilizando KCl 0,5 mol·L<sup>-1</sup>, em tampão Britton–Robinson (pH 8,0) e  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pode-se observar que não há pico definido para o eletrodo de grafite. No entanto, todos os eletrodos a base de sílica mostraram pico anódico bem definido que foi atribuído à oxidação de SMX. Do mesmo modo, o material SiO<sub>2</sub>-Micro que apresentou menor valor de área eletroativa (A) (Tabela 1) também apresentou o maior potencial de pico anódico (0,94 V) e menor intensidade de corrente de pico (88 µA) (Figura 18). Por outro lado, os materiais que apresentaram altos valores de área eletroativa (Tabela 1), apresentaram potencial de pico anódico próximo a 0,90 V. É possível observar claramente que o material MCM-41 apresenta a maior corrente de pico anódico (203 µA).

Este resultado difere do obtido usando a solução ferri/ferrocianeto de potássio, onde o melhor resultado foi encontrado para SBA-15 (Fig. 16). Este resultado foi interpretado levando em consideração as interações entre a superfície do eletrodo e as sondas eletroativas. No pH usado neste trabalho (pH 8), a superfície da sílica apresenta carga negativa, visto que o ponto isoelétrico da sílica está em pH 2,3. Como o sulfametoxazol é uma espécie neutra, nenhuma interação eletrostática relevante atua neste caso. Por outro lado, a solução ferri/ferrocianeto de potássio apresenta carga negativa, e

consequentemente, repulsão eletrostática com a superfície da sílica. No caso do MCM-41, onde o diâmetro do poro é menor, a interação dificulta a difusão do complexo ferrocianeto nos pequenos poros.

A fim de melhor avaliar a potencialidade do material MCM-41 como sensor, foi utilizada a técnica de voltametria de pulso diferencial (VPD), que possibilita um aumento na sensibilidade. Os voltamogramas de pulso diferencial, obtidos em diferentes faixas de concentração estão apresentados na Figura 19.



**Figura 19.** Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com eletrodo de pasta carbono com material MCM-41, em tampão Britton-Robinson (pH 8) e  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , na presença de sulfametoxazol em diferentes faixas de concentração: (a) 385 a  $1070 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e (b) 98 a  $327 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; e suas respectivas correlações lineares.

A Figura 19 mostra os voltamogramas de pulso diferencial em duas faixas lineares de concentração de SMX: a primeira de 385 a 1070  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , e a segunda de mais baixa concentração, de 98 a 327  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , obtidos em diferentes dias com diferentes eletrodos. É possível observar que a corrente de pico anódica aumenta com o aumento da concentração de SMX. As Figuras inseridas mostram a correlação linear entre a corrente de pico anódica e a concentração de SMX em ambas as regiões. A sensibilidade foi determinada para a menor faixa de concentração (Figura 19b) como sendo a inclinação da curva de calibração ( $2,434\times 10^{-2} \mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}$ ). Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram estimados de acordo com as recomendações da IUPAC,<sup>109</sup> utilizando as seguintes equações:

$$LD = \frac{3x\sigma}{S} \qquad LQ = \frac{10x\sigma}{S}$$

onde  $\sigma$  é o desvio padrão do branco para 10 medidas e  $S$  a sensibilidade do método. Os valores de limite de detecção e quantificação encontrados foram de 3,10 e 10,35  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , respectivamente. O desempenho do material MCM-41 foi comparado com os valores já reportados na literatura para diferentes eletrodos, e estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Desempenho comparativo de diferentes eletrodos na determinação eletroquímica de sulfametoxazol.

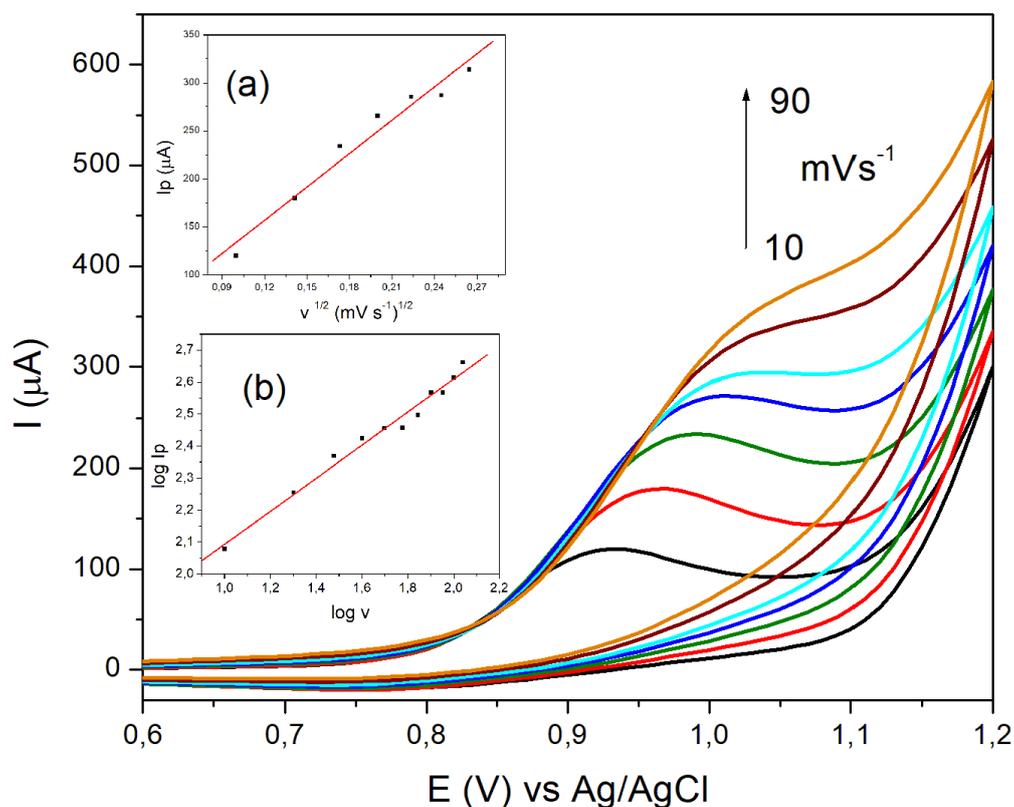
Eletrodo	Faixa linear ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Limite de detecção ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	Referência
NiO/GO/1M3BIB/CPE <sup>a</sup>	0,08 – 550	0,04	110
PDA-MIP <sup>b</sup>	0,8 – 170	0,8	111
MWCNT <sup>c</sup>	1,38 – 118,4	0,3948	112
MIP/BDD <sup>d</sup>	0,1 – 100	0,0241	113
FeZnO/CPE <sup>e</sup>	2 – 160	0,03	114
GCE <sup>f</sup>	55 – 395	8,5	115
TYR-AuNPs-SPCEs <sup>g</sup>	20 – 200	0,058	116
MWCNT GC <sup>h</sup>	50-10000	10	117
MCM-41	98 -327,1	3,10	Presente trabalho

<sup>a</sup> = Eletrodo de pasta de carbono (EPC) modificado com um nanocompósito de NiO/grafeno e o líquido iônico brometo de 1-metil-3-butimidazólio; <sup>b</sup> = Eletrodo de ouro contendo um filme de polidopamina (PDA); <sup>c</sup> = Eletrodo de pasta de carbono incorporado com nanotubos de carbono (CNT) de paredes múltiplas (*multiwalled* – MW); <sup>d</sup> = Eletrodo de BDD (boron-doped diamond) recoberto com um filme de pirrol; <sup>e</sup> = Eletrodo de pasta de carbono modificado com ferro dopado de nano-bastões de óxido de zinco; <sup>f</sup> = Eletrodo de carbono vítreo (GCE); <sup>g</sup> = Eletrodo de carbono serigrafado (*screen-printed*-SPCE) contendo nanopartículas de ouro (AuNPs) depositadas eletroquimicamente, e posteriormente modificados com a enzima tirosinase (TYR); <sup>h</sup> = nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) - modificado com eletrodo de carbono vítreo (GC).

Pode-se observar que os valores de faixa linear e LD foram superiores a alguns trabalhos encontrados na literatura. Entretanto, vale ressaltar que esses eletrodos apresentam componentes complexos ou espécies eletroativas para melhorar sua condutividade e desempenho, como metal-porfirina, nanotubo de carbono de paredes múltiplas ou filme de diamante dopado com boro. Enquanto que o material aqui utilizado é um MCM-41, ou seja, uma sílica pura, cujo excelente desempenho advem do *design* textural do sistema.

Considerando que o melhor comportamento eletroquímico obtido foi para o MCM-41, este material foi aplicado na determinação de SMX. A Figura 20 apresenta os

voltamogramas cíclicos do material MCM-41 em diferentes velocidades de varredura, de 10 a 90  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Figura 20.** Voltamogramas cíclicos do material MCM-41 em diferentes taxas de varredura, de 10 a 90  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ , na presença de sulfametoxazol ( $0,454 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), realizados em KCl  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , em tampão Britton-Robinson (pH 8,0).

É possível observar que a intensidade do pico aumenta com o aumento da taxa de varredura, juntamente com o deslocamento para maiores valores de potencial. A Figura inserida 20a mostra uma correlação linear entre a intensidade da corrente de pico ( $I_p$ ) com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que o processo de oxidação da SMX deve ser controlado por difusão. A Figura inserida 20b mostra também uma correlação linear entre  $\log I_p$  vs  $\log v$ , sendo a equação da reta descrita abaixo.

$$I_p = 1,57583 + 0,52304x \quad R = 0,99431 \quad \text{Equação 8}$$

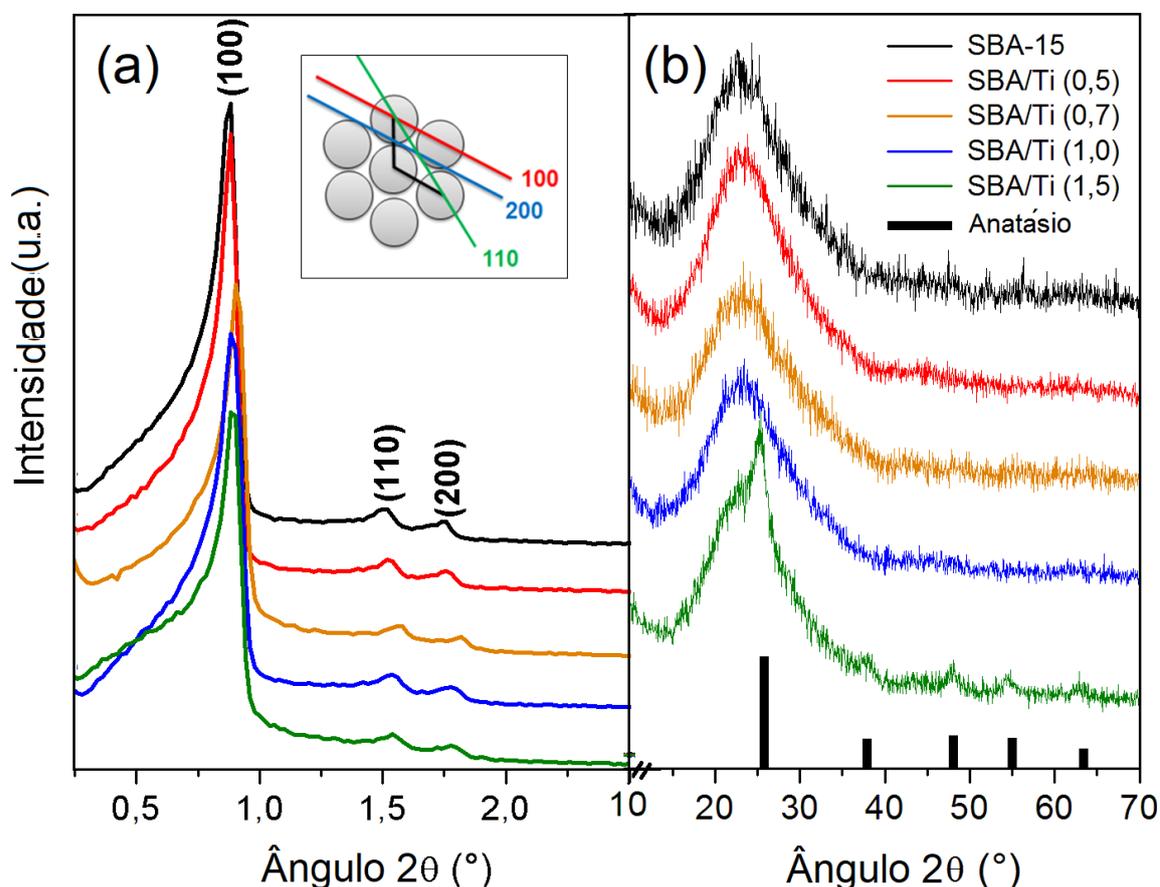
O valor do coeficiente angular foi próximo de 0,5, confirmando que o processo é realmente difusional para a oxidação de SMX.<sup>108</sup>

De maneira geral, sabe-se que os materiais de sílica microporosa obtidos pelo método sol-gel apresentam uma alta área superficial e baixo volume de poros. Com o aumento do tamanho dos poros, há uma tendência a diminuir a área superficial e aumentar o volume dos poros. Neste trabalho, usamos um material microporoso típico ( $\text{SiO}_2$ -Micro) com alta área superficial e baixo volume de poros, e também um material mesoporoso típico ( $\text{SiO}_2$ -Meso) com um alto volume de poros e menor área superficial quando comparado ao material  $\text{SiO}_2$ -Micro. O desempenho do material  $\text{SiO}_2$ -Micro como EPCM não foi satisfatório, mesmo apresentando uma alta área superficial. Por outro lado, melhores resultados foram alcançados pelo material  $\text{SiO}_2$ -Meso, que apresenta área superficial mais baixa. Assim, primeiramente, é possível inferir que a presença de mesoporos, é uma característica importante a ser considerada na preparação de EPCM. No caso dos materiais SBA-15 e MCM-41, a estrutura ordenada permite a presença de mesoporos e microporos, que estão interconectados, e conseqüentemente, apresenta tanto uma área superficial alta quanto um expressivo volume de poros, levando ao melhor desempenho como eletrodo. Nesse contexto, o presente trabalho mostrou a importância das características texturais da matriz a ser escolhida para confecção de eletrodos, visando o desenvolvimento de sensores.

## 5.2 SÍLICAS MODIFICADAS COM TITÂNIA PELO MÉTODO *GRAFTING*

Amostras do material SBA-15 modificado com variadas quantidades de óxido de titânio pelo método *grafting* foram designadas como SBA/Ti, (0,5; 0,75; 1 e 1,5). Os materiais foram caracterizados por diferentes técnicas que visaram avaliar as suas propriedades estruturais, morfológicas e texturais.

Os materiais SBA-15, bem como aqueles modificados com variadas quantidades de óxido de titânio foram submetidos a análise por difração de raios X, sendo os difratogramas para ângulos até  $2\theta = 5^\circ$  mostrados na Figura 21a, enquanto os difratogramas para ângulos maiores estão apresentados na Figura 21b.



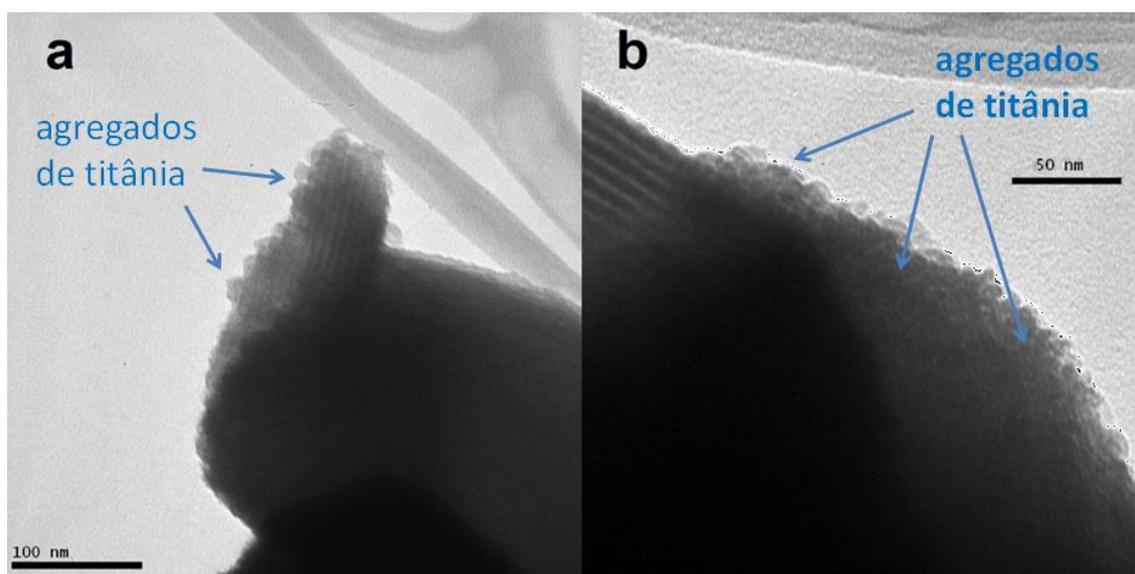
**Figura 21.** Difratogramas de raios X dos materiais SBA-15 e da série SBA/Ti, obtidos pelo método *grafting* (a) ângulos menores e (b) altos ângulos.

É possível verificar nos difratogramas de ângulos menores, da Fig. 21a, que todos os materiais apresentam os três picos característicos do material organizado do tipo

SBA-15, ou seja, a organização se mantém, mesmo após as reações de *grafting*. O pico mais intenso no ângulo  $0,88^\circ$ , corresponde à distância interplanar do plano (100), estimado em 10,0 nm, e os outros dois picos são atribuídos às reflexões dos planos (110) e (200), associados ao arranjo hexagonal de poros ordenados do material.<sup>2</sup> O plano (100), de maior intensidade, corresponde à distância interplanar ( $d_{100}$ ), a qual pode ser calculada através da Lei de Bragg (Equação 1).

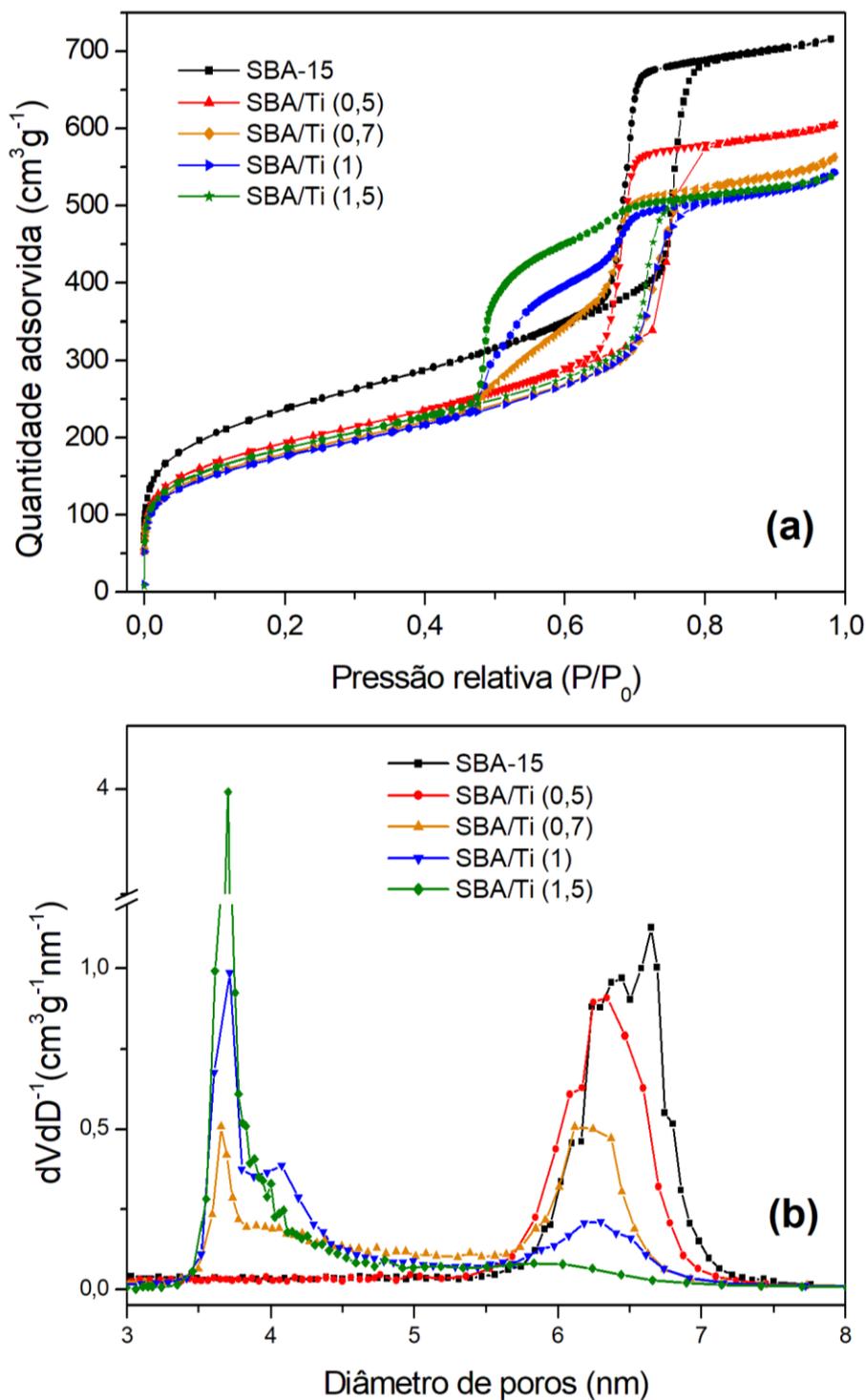
Pode-se observar nos difratogramas para ângulos maiores da Figura 21b, que os materiais SBA/Ti (0,5), SBA/Ti (0,75) e SBA/Ti (1) apresentam padrão de difração similar de sílica amorfa, mas para o material SBA/Ti (1,5), onde uma maior quantidade de precursor TIPOT foi adicionada, é claramente visto o aparecimento de alguns picos que correspondem ao padrão de difração da fase cristalina anatásio (JCPDS 010-86-1157).<sup>118</sup> Este resultado corrobora com a hipótese de que, nas reações onde maiores quantidades de titânio foram adicionadas, o óxido de titânio não se deposita de forma altamente dispersa, mas como um óxido agregado formando um volume que poderia bloquear a entrada dos mesoporos cilíndricos, podendo esse volume ser detectado por DRX.

A Figura 22 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão do material com a maior quantidade de titânio adicionada, SBA/Ti (1,5). Pode-se observar a presença de regiões com diferentes arranjos, indicadas pelas setas. Essas regiões podem ser atribuídas aos agregados de titânia formados, que bloqueiam os mesoporos, como proposto acima, em concordância com os resultados de DRX.



**Figura 22.** Imagens obtidas por MET da amostra SBA/Ti (1,5).

As características texturais dos materiais foram investigadas através das isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio. A Figura 23 apresenta as isotermas bem como a distribuição de tamanho de poros para a série SBA/Ti.

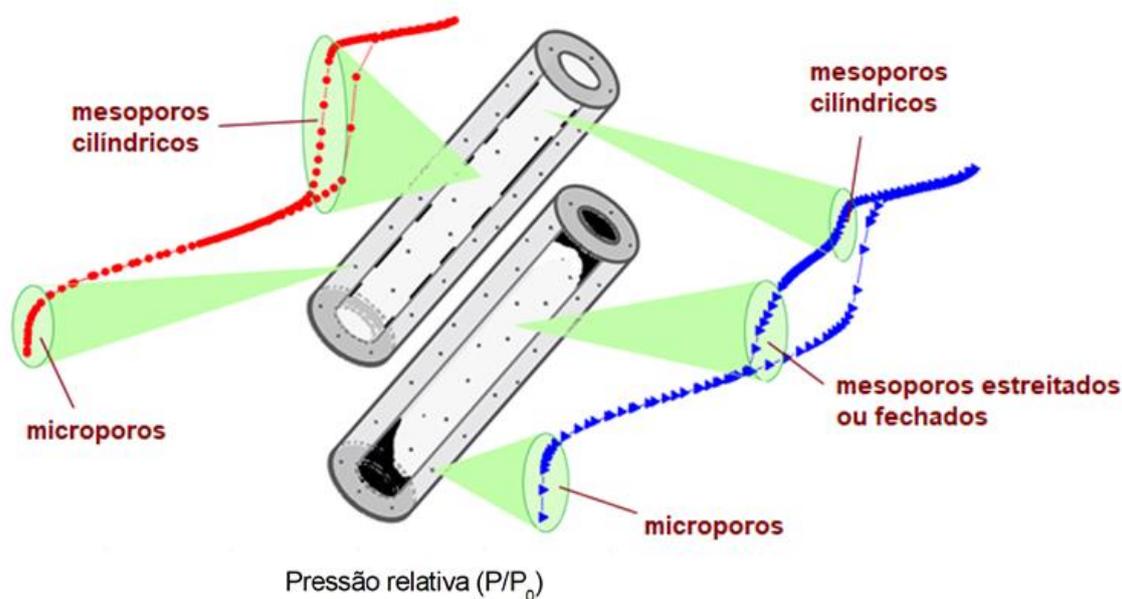


**Figura 23.** Análise textural da série de materiais SBA/Ti, obtidos pelo método *grafting*. a) Isotermas de adsorção e dessorção de  $\text{N}_2$ ; b) Distribuição de tamanho de poros (método BJH).

Pode-se observar na Figura 23a que todos os materiais apresentaram isotermas classificadas como tipo IV, características de materiais mesoporosos.<sup>32</sup> A adsorção em pressões relativas baixas, menores que 0,1 P/P<sub>0</sub>, são devidas a microporos existentes nas paredes dos mesoporos cilíndricos, tornando-os interligados.<sup>119</sup> Pode-se observar que houve uma diminuição na quantidade de nitrogênio adsorvido nessa região de microporos após a adição de 0,5 mmol de titânio, que se manteve constante com adição de maiores quantidades. A inflexão das curvas em pressão relativa em torno de 0,7 P/P<sub>0</sub> está associada à condensação capilar com histerese típica de mesoporos. As isotermas dos materiais SBA-15 e SBA/Ti (0,5) (Figura 23a) são do tipo H1 com inclinação acentuada e paralela, característica de materiais mesoporosos com canais cilíndricos altamente ordenados.<sup>2,32</sup> As curvas de distribuição de tamanho de poros desses materiais confirmam essa ordem (Figura 23b). Observa-se claramente uma distribuição unimodal de mesoporos, cujos diâmetros estimados a partir do máximo das curvas, foram 6,5 e 6,3 nm, respectivamente. A diferença de 0,2 nm é compatível com a formação de uma monocamada de óxido de titânio na superfície dos poros cilíndricos da SBA-15.

Os materiais obtidos a partir da adição de maiores quantidades de titânio apresentaram uma mudança na histerese, sendo que as isotermas de dessorção apresentaram duas inflexões (Figura 23a). Essas inflexões resultam em distribuição bimodal de tamanho, com diâmetros de 6,0 e 3,7 nm (Figura 23b), sendo que o aumento da carga de óxido de titânio produz uma diminuição do pico em aproximadamente 6,0 nm com concomitante aumento do pico em 3,7 nm. Esse comportamento não é usual, pois além do novo pico ser muito estreito, mais que o próprio pico da SBA-15 original, não se observa valores intermediários de diâmetros. Portanto, é mais provável que se trate de um artefato, conhecido como efeito TSE, do inglês, *Tensile Strength Effect* (TSE), que ocorre quando se tem poros com gargalo estreito (menor do que 4 nm).<sup>120,121</sup> O fechamento parcial da entrada dos poros com formação de gargalo pode estar sendo produzido por aglomerados de óxido de titânio. Quanto maior a quantidade de óxido de titânio adicionado maior é o efeito, ou seja, maior é a quantidade de poros que tem sua entrada parcialmente bloqueada, o que se reflete no aumento do pico observado em 3,7 nm com concomitante diminuição do pico observado em aproximadamente 6,0 nm. Este efeito ocorre quando os mesoporos são esvaziados através de poros menores, microporos da parede ou secções estreitas nos mesoporos.<sup>122</sup> Para isotermas de N<sub>2</sub>, esse efeito ocorre em pressões relativas entre 0,40 e 0,45, que indicam falsos poros com diâmetros em torno de 4,0 nm.<sup>56,122</sup>

Portanto, no presente trabalho, esses resultados foram interpretados levando-se em consideração que os mesoporos cilíndricos da SBA-15 são progressivamente fechados por um excesso de óxido de titânio que se aglomera na entrada do poro. Este efeito foi observado a partir da amostra SBA/Ti (0,7) e aumenta com a quantidade de óxido de titânio. Para a amostra SBA/Ti (1,5) praticamente não são detectados mais mesoporos abertos (Figura 23b). A Figura 24 mostra uma representação da estrutura de poros dos materiais, na ausência e na presença de óxido de titânio, levando ao fechamento dos poros que causam o efeito TSE durante a análise textural.



**Figura 24.** Representação de proposta de estrutura de poros de SBA/Ti com fechamento dos poros pelo óxido de titânio e consequente efeito TSE.

A adsorção a baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,1$ ), se deve aos microporos presentes na parede dos poros da SBA-15, que conectam os mesoporos cilíndricos.<sup>119</sup> Após a reação de *grafting* com 0,5 mmol de precursor TIPOT (SBA/Ti (0,5)) é possível observar uma diminuição nos volumes adsorvidos nessa região (Figura 23a e Tabela 3) que foi interpretada considerando o revestimento de óxido de titânio na parede do mesoporo cilíndrico, fechando parcialmente os microporos. No entanto, quantidades maiores de precursor TIPOT não produziram efeito adicional (Figura 23b). Esta tendência está de acordo com o proposto fechamento progressivo dos mesoporos cilíndricos pela agregação de óxido de titânio. Para o material SBA/Ti (0,7) em diante, as isotermas são muito similares na região de baixa pressão relativa, ou seja, não há mais fechamento de

microporos, presentes na parede dos mesoporos. Portanto, nestas amostras não deve ter ocorrido o sucessivo revestimento de óxido de titânio na superfície da parede do mesoporo cilíndrico. Tendo em vista que a titânia permanece na entrada dos mesoporos, na parte externa da partícula, como mostrado nas imagens obtidas por TEM (Figura 22), que bloqueiam o acesso à superfície da parede interna dos poros cilíndricos, conforme representado na Figura 24. Os resultados da análise química e textural estão apresentados na Tabela 3.

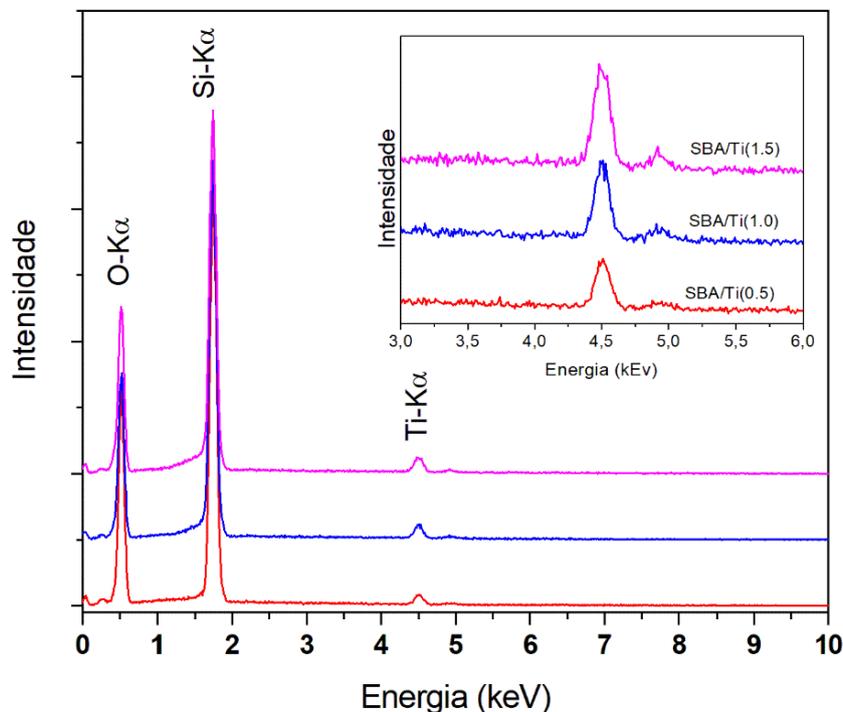
**Tabela 3.** Dados texturais dos materiais da série SBA/Ti com seus respectivos SBA-15 de origem.

Amostra	Área superficial ( $\pm 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume de poros ( $\pm 0,001 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ )	Porcentagem de Ti ( $\pm 0,5 \%$ )
SBA-15	807	0,99	-
SBA/Ti (0,5)	660	0,85	4,1
SBA-15	735	0,89	-
SBA/Ti (0,75)	617	0,81	-
SBA-15	749	0,93	-
SBA/Ti (1)	606	0,79	6,0
SBA-15	764	0,95	-
SBA/Ti (1,5)	637	0,79	7,3

Pode-se observar na Tabela 3 que a área superficial e o volume de poros dos materiais é compatível com a hipótese discutida acima, onde a primeira reação de *grafting* (0,5 mmol de Ti) produz um revestimento nos poros. Entretanto, a adição de maiores quantidades de titânio produz o fechamento dos mesoporos cilíndricos. Essa interpretação é compatível com a representação da Figura 24.

Os materiais da série SBA/Ti foram submetidos a análise EDS (Espectroscopia por dispersão em energia), visando-se a quantificação de titânio. Os resultados da análise química estão demonstrados na Tabela 3 e os espectros mostrados na Figura 25. Os resultados confirmam que o óxido de titânio foi enxertado, e o teor de óxido de titânio está relacionado à quantidade de precursor TIPOT adicionado na síntese. Os valores obtidos pela análise EDS foram 4,1, 6,0 e 7,3%, de titânio para os materiais SBA/Ti (0,5),

SBA/Ti (1,0) e SBA/Ti (1,5), respectivamente (Tabela 3). Portanto, compatível com a hipótese discutida acima.

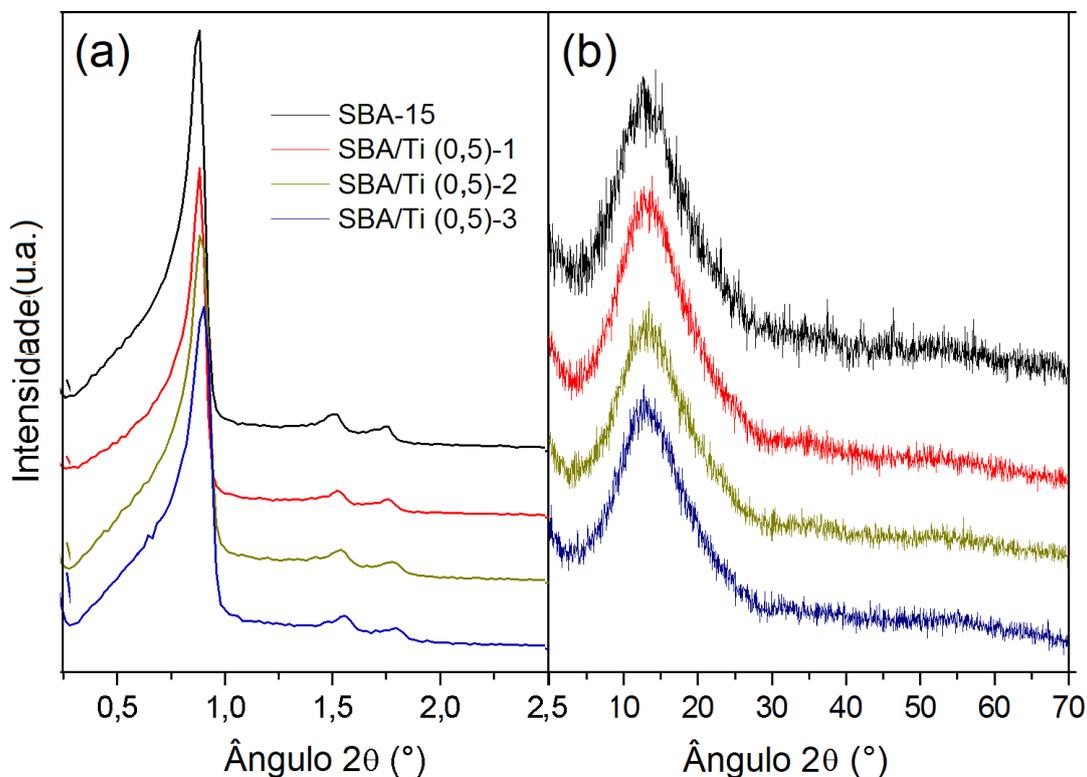


**Figura 25.** Espectros de EDS dos materiais SBA/Ti (0,5), SBA/Ti (1) e SBA/Ti (1,5).

É possível observar na Figura 25, picos em 4,5 keV que correspondem ao titânio. Pode-se observar um aumento gradual do pico relativo ao elemento titânio, com o aumento na quantidade de titânio adionado. Também se observa picos correspondentes ao silício (1,7 KeV) e oxigênio (0,5 KeV) com elevada intensidade, o que é coerente com a natureza química do material SBA-15.

Considerando que os resultados obtidos revelaram que apenas no material SBA/Ti (0,5), onde foi adicionado 0,5 mmol de titânio precursor, ocorreu formação de óxido de titânio altamente disperso na superfície dos poros do SBA-15, foram planejados novos experimentos. Três sucessivas reações de *grafting* usando-se 0,5 mmol.g<sup>-1</sup> de precursor em cada adição foram executadas. Essa segunda série de materiais obtidos foi designada como SBA/Ti (0,5)-1, SBA/Ti (0,5)-2 e SBA/Ti (0,5)-3, onde 1, 2 e 3 especificam o número de procedimentos de reação de *grafting*. As sínteses foram planejadas para obter 0,5, 1,0 e 1,5 mmol de óxido de titânio por grama de material, respectivamente. Os

materiais da série SBA/Ti (0,5)-n foram submetidos a análise por difração de raios X, sendo os difratogramas mostrados na Figura 26.

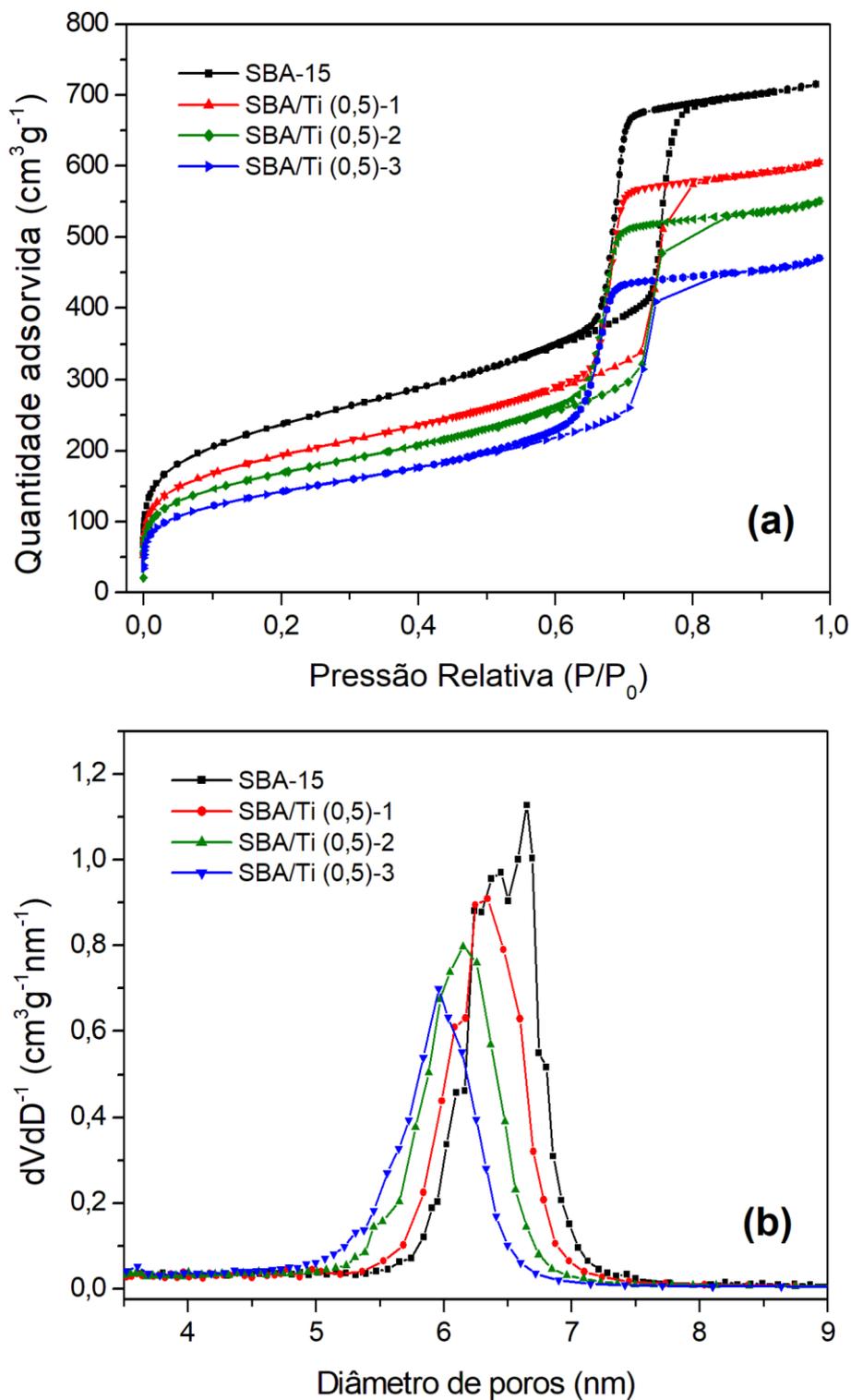


**Figura 26.** Difratogramas de raios X dos materiais SBA-15 e SBA/Ti (0,5) após duas reações de *grafting*. (a) ângulos menores e (b) altos ângulos.

É possível observar na Figura 26a que todos os materiais apresentam as três reflexões referentes aos planos de difração (100), (110) e (200), característicos de material mesoporoso ordenado do tipo SBA-15,<sup>2</sup> indicando que após as reações de *grafting* a estrutura hexagonal altamente ordenada foi mantida. Nos difratogramas da Figura 26b é claramente observado apenas o halo de sílica amorfa,  $2\theta$  próximo a  $21^\circ$ , não sendo detectados picos característicos da fase anatásio do titânio. Portanto, esse resultado confirma que, nessa série de materiais, o titânio se encontra altamente disperso, em concordância com a análise textural discutida acima.

Considerando a alta ordenação na estrutura de poros, bem como a alta dispersão do óxido de titânio na superfície dos poros dos materiais da série SBA/Ti (0,5)-3, foi possível estimar a espessura da parede dos poros, usando-se a Equação 2. Os resultados foram estimados considerando a distância interplanar do plano (100) e estão apresentados na Tabela 4.

A Figura 27 mostra as isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub> e as curvas de distribuição de diâmetro de poros desta série de materiais.



**Figura 27.** Análise textural da série de materiais SBA/Ti (0,5)-n. a) Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>; b) curvas de distribuição de tamanho de poros.

Pode-se observar claramente nas isotermas da Figura 27a, que todas as curvas são do tipo IV com histerese do tipo H1 com inclinação acentuada e paralela, característica de materiais mesoporosos com canais cilíndricos altamente ordenados.<sup>2,32</sup> Portanto, as sucessivas adições de 0,5 mmol de titânio, de fato resultam em óxido de titânio altamente disperso. As curvas de distribuição de tamanho de poros (Fig. 27b) mostram que há uma diminuição progressiva no diâmetro do poro em 0,2 nm, para cada reação de *grafting*, indicando que o óxido de titânio foi enxertado em forma altamente dispersa, levando a formação de um revestimento com espessura de 0,1 nm de óxido de titânio em cada adição, que é compatível com uma monocamada. Das curvas de distribuição de tamanho de poros (Figura 27b), foi estimado o diâmetro de poro para todos os materiais. Os valores de diâmetro de poros, de área superficial e de volume de poros estão apresentados na Tabela 4.

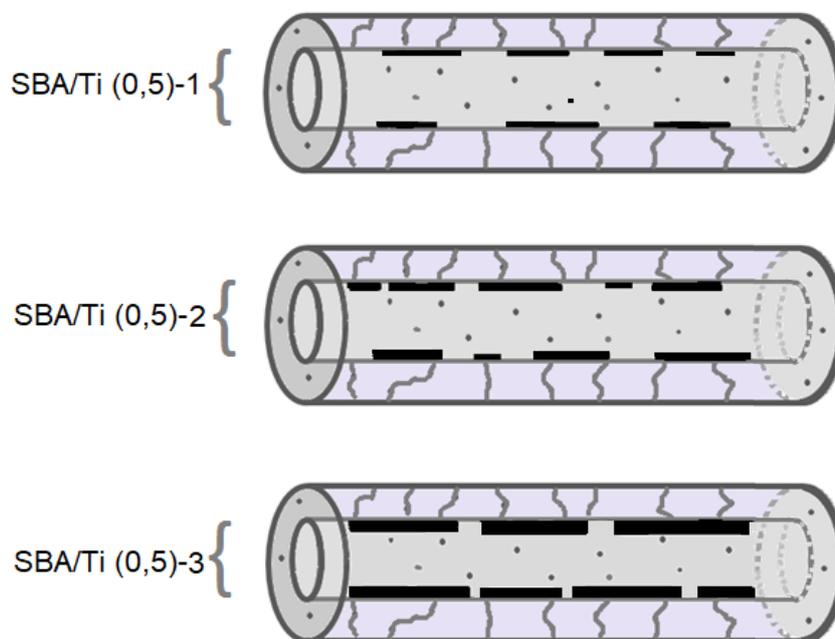
**Tabela 4.** Dados texturais da amostra SBA/Ti (0,5) após três reações de *grafting*.

Material	Área ( $\pm 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ )	Volume ( $\pm 0.001 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ )	DP (nm)	EP (nm)
SBA-15	807	0,99	6,5	5,0
SBA/Ti (0,5)	660	0,85	6,3	5,2
SBA/Ti (2x0,5)	579	0,79	6,1	5,4
SBA/Ti (3x0,5)	492	0,68	5,9	5,6

DP = Diâmetro de poro, obtido a partir do máximo da curva de distribuição;  
EP = Espessura da parede dos poros, estimado a partir da equação 2.

Observa-se que as sucessivas reações de *grafting* também produzem diminuição na área superficial e no volume de poros. A diminuição da área superficial foi interpretada considerando-se o fechamento progressivo dos microporos presentes nas paredes dos mesoporos, devido ao aumento no revestimento de óxido de titânio. Essa interpretação é baseada na diminuição progressiva da quantidade de nitrogênio em baixas pressões relativas ( $P/P_0 < 0,1$ ) com as sucessivas reações de *grafting* na Figura 27a. Este resultado indica que o óxido de titânio reveste progressivamente a parede do poro cilíndrico, com consequente bloqueio dos microporos presentes na parede. Já a diminuição no volume de poros foi interpretada como consequência do preenchimento progressivo dos mesoporos pelo óxido de titânio, como claramente observado pela diminuição da área sob a curva de

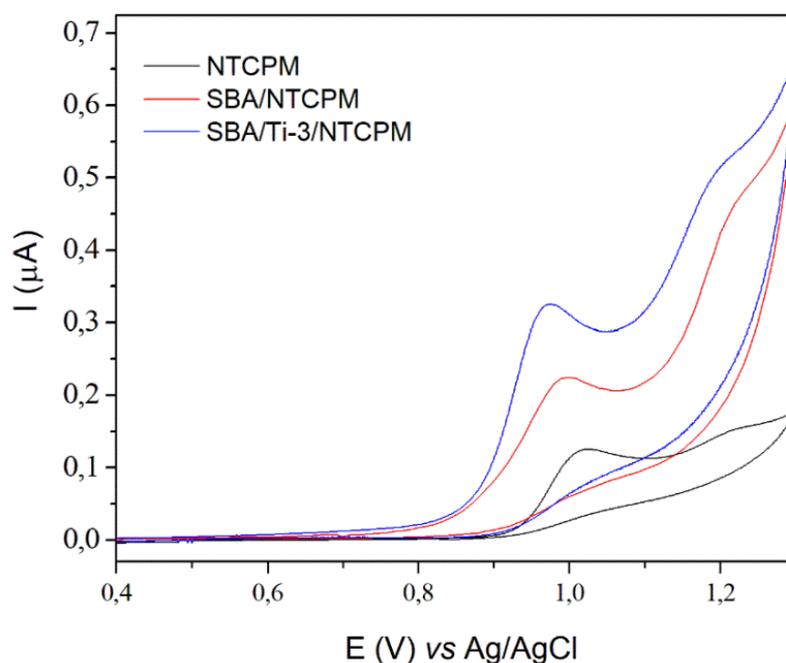
distribuição de tamanho (Figura 27b). Na Figura 28 está apresentada uma ilustração das camadas de óxido de titânio nos poros do material após as sucessivas reações de *grafting*.



**Figura 28.** Representação do revestimento progressivo com óxido de titânio na superfície dos mesoporos cilíndricos do SBA-15, na série de material SBA/Ti (0,5)-n.

### 5.2.1 Comportamento eletroquímico do eletrodo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificado com o material SBA/Ti (0,5)-3 na determinação de Sulfametoxazol e Trimetoprima

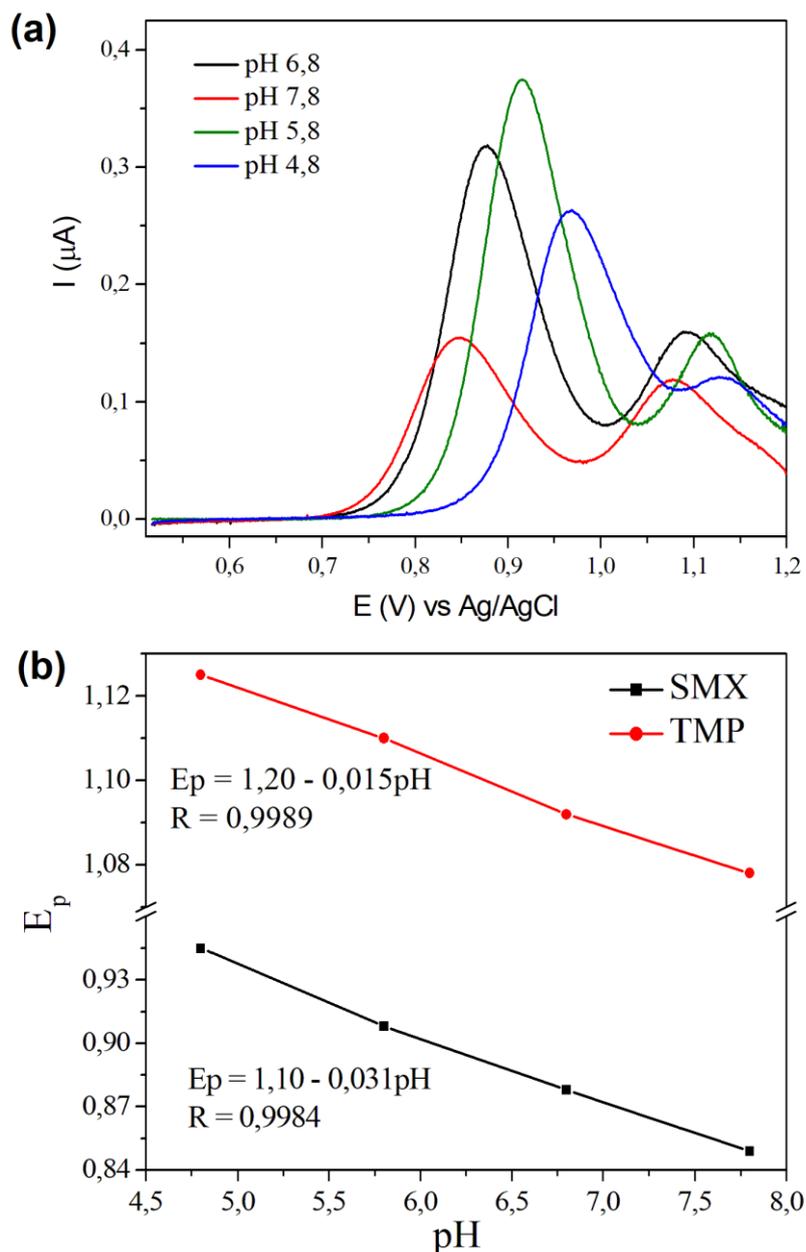
Os materiais SBA-15 e SBA/Ti (0,5)-3 foram usados para modificar o eletrodo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) e foram designados como SBA/NTCPM e SBA/Ti-3/NTCPM, respectivamente. Os voltamogramas cíclicos para SMX e TMP foram obtidos usando esses eletrodos e comparados com o eletrodo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas não modificado. Os voltamogramas são mostrados na Figura 29.



**Figura 29.** Voltamogramas cíclicos do SMX ( $33,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e TMP ( $6,6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) usando eletrodos NTCPM, SBA/NTCPM e SBA/Ti-3/NTCPM, em solução tampão Britton-Robinson (pH = 5,8) na presença de  $0,5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{NaNO}_3$ .

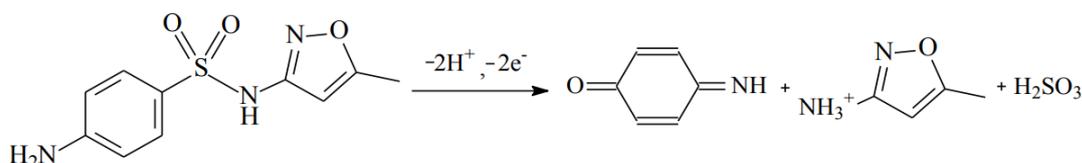
É possível observar na Figura 29 os picos de oxidação irreversíveis bem definidos para o SBA/Ti-3/NTCPM próximos a +0,97 V para SMX e próximo a 1,2 V para TMP. Comparando o SBA/Ti-3/NTCPM com o eletrodo NTCPM não modificado, foi observado um aumento acentuado na corrente de pico e uma mudança para um potencial menor em  $\sim 50$  mV. É possível observar também que o eletrodo SBA/NTCPM apresenta um desempenho intermediário. Estes resultados foram interpretados considerando as características texturais dos eletrodos modificados. A estrutura de poros ordenada e a alta área superficial dos eletrodos SBA/Ti-3/NTCPM e SBA/NTCPM levam a um desempenho melhor do que o eletrodo NTCPM não modificado.<sup>123</sup> A área superficial do eletrodo NTCPM é de  $200 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , enquanto a área superficial dos eletrodos à base de SBA-15 é superior a  $500 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ . Além disso, a presença de titânia no eletrodo contribui com o aumento da corrente de pico, indicando melhor desempenho eletrocatalítico, que devem ser devido às características semicondutoras da titânia<sup>63</sup> bem como a suas propriedades químicas como a acidez de Lewis.<sup>59</sup>

Foram realizadas medidas de voltametria de pulso diferencial (VPD) para avaliar a influência do pH. A resposta do eletrodo SBA/Ti-3/NTCPM para SMX na concentração de  $33,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e para a TMP na concentração de  $6,6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  foi estudada na faixa de pH entre 4,8 e 7,8, os resultados são mostrados na Figura 30.



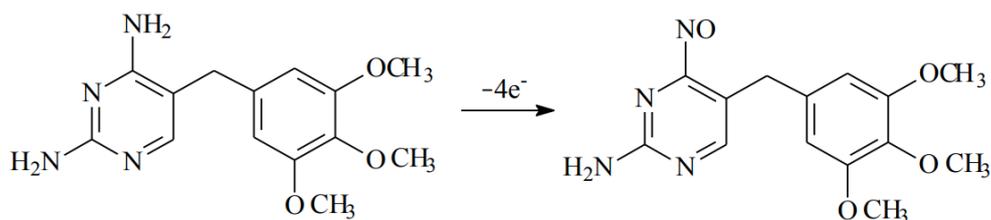
**Figura 30.** a) Voltamogramas de pulso diferencial do SMX ( $33,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e TMP ( $6,6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) utilizando eletrodo SBA/Ti-3/NTCPM, em tampão Britton-Robinson em diferentes pH; b) Relação linear entre potencial de pico e pH. O eletrólito suporte utilizado foi  $\text{NaNO}_3$  ( $0,5 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

É possível observar na Figura 30a que o TMP apresentou os maiores valores de corrente de pico em pH 5,8 e 6,8, enquanto que para o SMX, o maior valor obtido foi em pH 5,8. Portanto, o pH de 5,8 foi escolhido para análises posteriores. O potencial de pico (Ep) de oxidação do SMX foi fortemente afetado pelo pH da solução, sendo deslocado para valores menores de potencial com o aumento do pH. Este resultado foi interpretado como consequência da desprotonação de SMX em pH mais elevado, facilitando o processo de oxidação.<sup>124</sup> Pode-se observar na Figura 30b uma correlação linear do Ep *versus* pH com uma inclinação de 0,031. De acordo com a equação de Nernst, este valor de inclinação é muito próximo do valor teórico 0,029 para uma reação que envolve dois elétrons e um próton, como já foi proposto em trabalhos anteriores.<sup>112,124</sup> O processo ocorre inicialmente por uma oxidação de elétrons de SMX para formar um cátion radical do nitrogênio, seguido por uma rápida perda de um segundo elétron e próton.<sup>112</sup> O provável mecanismo de oxidação do sulfametoxazol está representado na Figura 31.<sup>125</sup>



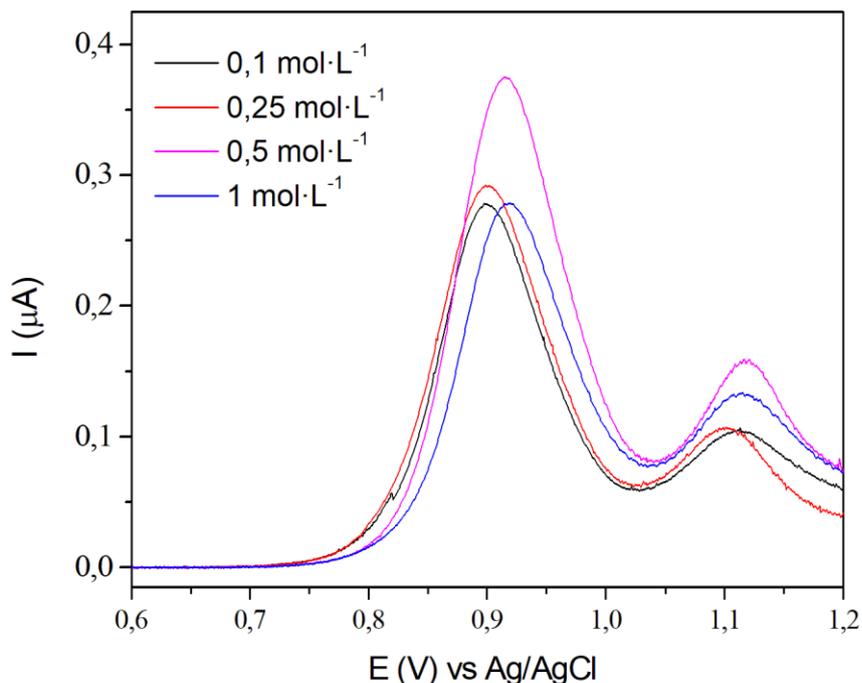
**Figura 31.** Representação do processo de oxidação do sulfametoxazol na superfície do eletrodo.

No caso do TMP, o Ep foi ligeiramente movido para valores de potencial mais baixos com o aumento do pH. Portanto, a inclinação obtida de 0,0159 sugere que quatro elétrons e um próton estão envolvidos no processo de oxidação de TMP.<sup>126</sup> O provável mecanismo de oxidação do trimetoprima está representado na Figura 32.



**Figura 32.** Representação do processo de oxidação do trimetoprima na superfície do eletrodo.

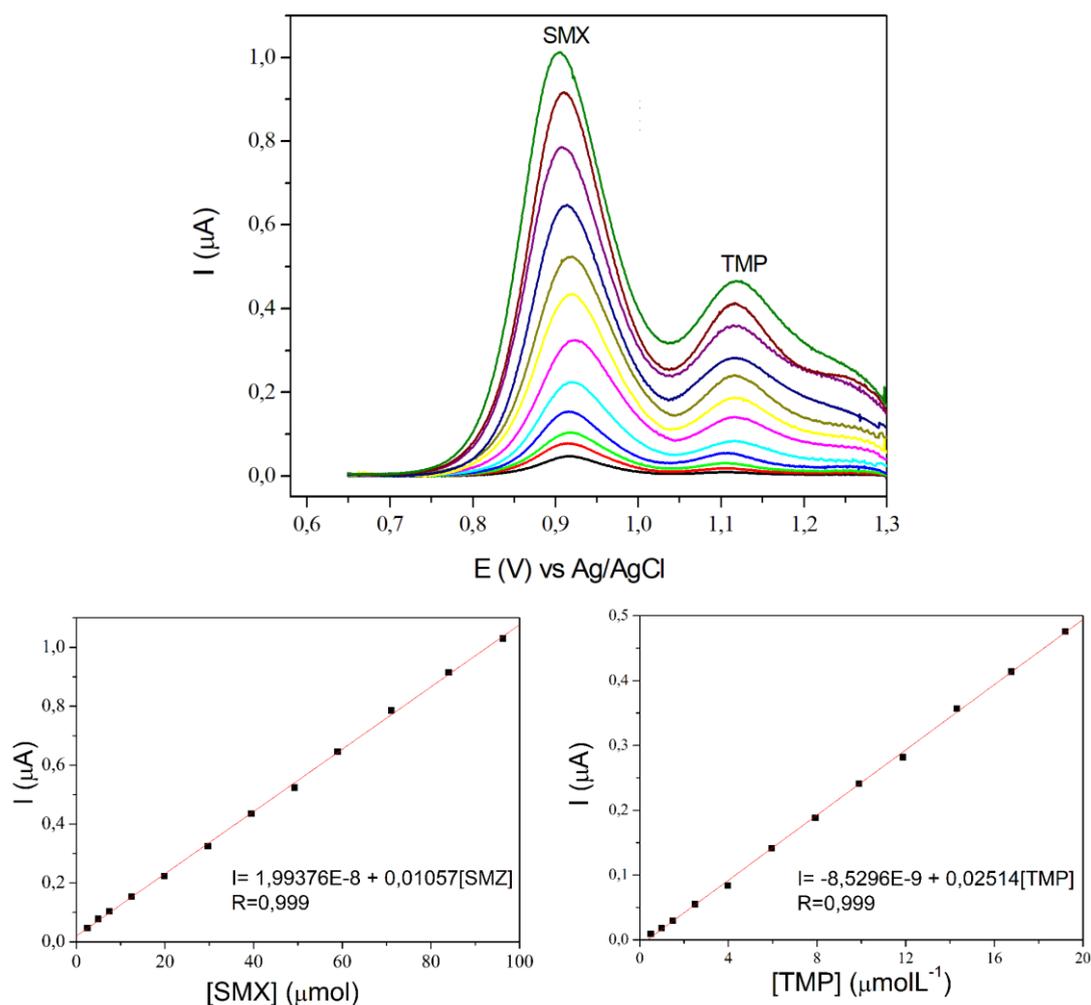
A fim de fornecer condições ótimas para determinação simultânea de SMX e TMP, seu comportamento eletroquímico foi estudado em tampão Britton-Robinson em diferentes concentrações do eletrólito de suporte  $\text{NaNO}_3$ . Os voltamogramas de pulso diferencial do material SBA/Ti-3/NTCPM estão apresentados na Figura 33.



**Figura 33.** Voltamogramas de pulso diferencial do SMX ( $33 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e TMP ( $6,59 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) usando como eletrodo o material SBA/Ti-3/NTCPM em tampão Britton-Robinson (pH 5,8) na presença de diferentes concentrações do eletrólito suporte  $\text{NaNO}_3$ .

É possível observar que a concentração de  $\text{NaNO}_3$  que apresentou maior intensidade de corrente foi de  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , e baseado neste resultado, esta concentração foi escolhida para estudos posteriores.

Considerando a diferença nos potenciais de pico  $\sim 200 \text{ mV}$  entre o SMX ( $E_{\text{pa}} \sim 0,91 \text{ V}$ ) e o TMP ( $E_{\text{pa}} \sim 1,1 \text{ V}$ ), observada pela técnica de VPD, essa técnica foi aplicada para a determinação simultânea desses antibióticos. Com base na otimização dos parâmetros, os experimentos foram realizados em triplicata para obtenção de uma curva analítica com o eletrodo SBA/Ti-3/NTCPM. Os VPD da determinação em diferentes concentrações são mostrados na Figura 34.



**Figura 34.** Análise simultânea por VPD de SMX e TMP (concentração 5:1), utilizando o eletrodo SBA/Ti-3/CNTPM, em tampão Britton-Robinson (pH 5,8), 0,5 mol·L<sup>-1</sup> de NaNO<sub>3</sub>.

Pode-se observar na Figura 34 um aumento na corrente de pico com o aumento da concentração dos antibióticos. As Figuras mostram a relação linear entre a intensidade do pico *versus* a concentração na faixa de 0,2 a 100 μmol·L<sup>-1</sup> para SMX e TMP, de acordo com as suas respectivas equações da reta:

$$I_p = 19,9 \text{ (nA)} + 10,5 \text{ (nA} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{L)} \cdot [\text{SMX}] \text{ (}\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad R = 0,999 \quad \text{Equação 9}$$

$$I_p = -8,5 \text{ (nA)} + 25,1 \text{ (nA} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{L)} \cdot [\text{TMP}] \text{ (}\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{)} \quad R = 0,999 \quad \text{Equação 10}$$

As sensibilidades foram determinadas como sendo as inclinações das curvas de calibração e os valores encontrados foram 10,5 nA  $\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  para SMX e 25,1 nA  $\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$  para TMP. Os valores de limite de detecção, foram estimados de acordo com as recomendações da IUPAC.<sup>109</sup> Foram encontrados 60  $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$  para SMX e 70  $\text{nmol}\cdot\text{L}^{-1}$  para TMP, respectivamente. A Tabela 5 apresenta uma comparação do eletrodo SBA/Ti-3/NTCPM com outros eletrodos reportados recentemente, aplicados na determinação simultânea de SMX e TMP.

**Tabela 5.** Comparação de diferentes eletrodos aplicados na determinação simultânea de sulfametoxazol e trimetoprima.

Eletrodo	Método	Faixa linear ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Referência
GCE <sup>a</sup>	VOQ <sup>b</sup>	55-395	8,52	115
		10,5-104	9,31	
MWCNT/PBnc/SPE <sup>c</sup>	VPD	1,0–10,0	0,038	127
		0,1-10,0	0,06	
GC/rGO-AgNP <sup>d</sup>	VPD	1,0–10,0	0,6	128
		1,0–10,0	0,4	
SBA/Ti-3/NTCPM	VPD	0,2-100	0,06	Presente trabalho
		0,2-20	0,07	

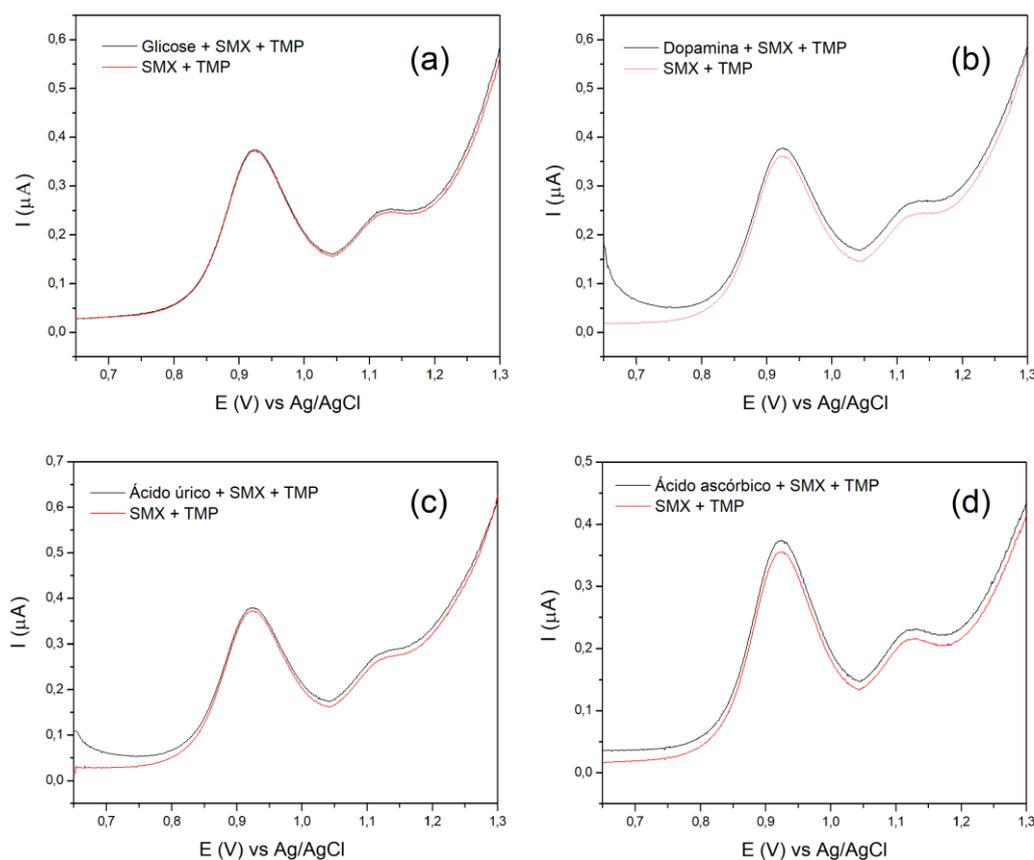
<sup>a</sup> = eletrodo de carbono vítreo; <sup>b</sup> = voltametria de onda quadrada; <sup>c</sup> = nanotubos de carbono de paredes múltiplas com nanocubos de azul da Prússia, <sup>d</sup> = eletrodo de carbono vítreo modificado com óxido de grafeno e prata.

É possível observar na Tabela 5 que o eletrodo desenvolvido neste trabalho apresenta baixo limite de detecção e maior faixa linear, quando comparado com eletrodos encontrados na literatura, tornando-se um excelente e promissor sistema a ser aplicado como sensor na determinação simultânea de SMX e TMP.

A reprodutibilidade foi estimada em uma série de experimentos com cinco eletrodos diferentes preparados da mesma forma, no mesmo dia. O Desvio Padrão Relativo (DPR) foi igual a 2,7% para SMX e 3,5% para TMP. Além disso, foram realizadas medições com cinco eletrodos preparados em cinco dias diferentes. Neste caso,

os valores de DPR aumentaram para ambos antibióticos, 4,3% para SMX e 5,3% para TMP na mesma concentração. A estabilidade do eletrodo desenvolvido SBA/Ti-3/NTCPM foi estudada durante um período de 2 meses, mantendo o eletrodo em atmosfera ambiente. Após esse período, a resposta do sinal diminuiu 2,1% para SMX ( $33,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e 3,0% para TMP ( $6,6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

A interferência de diferentes analitos na determinação eletroquímica de SMX e TMP também foi estudada. Os voltamogramas na presença dos interferentes: glicose, dopamina, ácido úrico e ácido ascórbico estão apresentados na Figura 35.



**Figura 35.** VPDs de SMX ( $33,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e TMP ( $6,6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) na presença de a) glicose, b) dopamina, c) ácido úrico e d) ácido ascórbico.

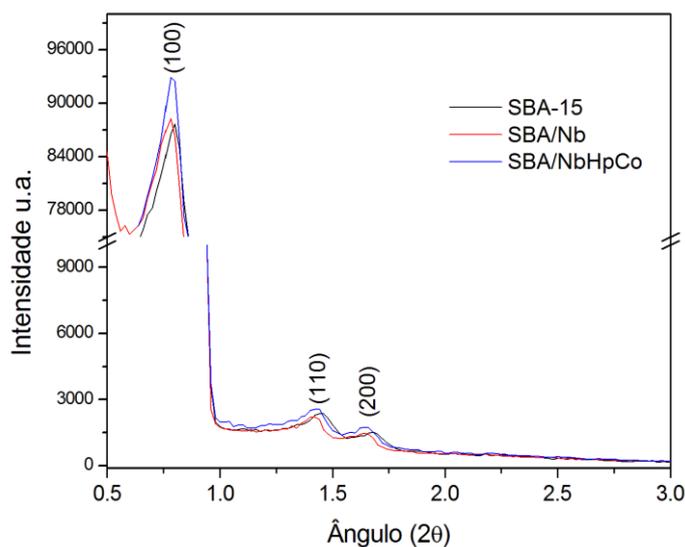
Pode-se observar que os picos de oxidação estão bem definidos para SMX ( $33,0 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e TMP ( $6,6 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), não apresentando alterações significativas na intensidade de corrente na presença de glicose ( $<250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), dopamina ( $<50 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), ácido úrico ( $<250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) e ácido ascórbico ( $<250 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ). Portanto, na faixa de

concentração estudada foi demonstrado que a corrente de pico de ambos antibióticos não foi afetada pela adição dos interferentes.

### 5.3 SÍLICA MODIFICADA COM NIÓBIA ALTAMENTE DISPERSA

Nesta parte do trabalho, a superfície de SBA-15 foi modificada com óxido de nióbio usando-se o método *grafting* (SBA/Nb). Na sequência, o material SBA/Nb foi novamente modificado com hematóporfirina metalada com cobalto (SBA/NbHpCo). Esse material foi usado como eletrodo para determinação eletroquímica de ácido oxálico e ácido úrico.

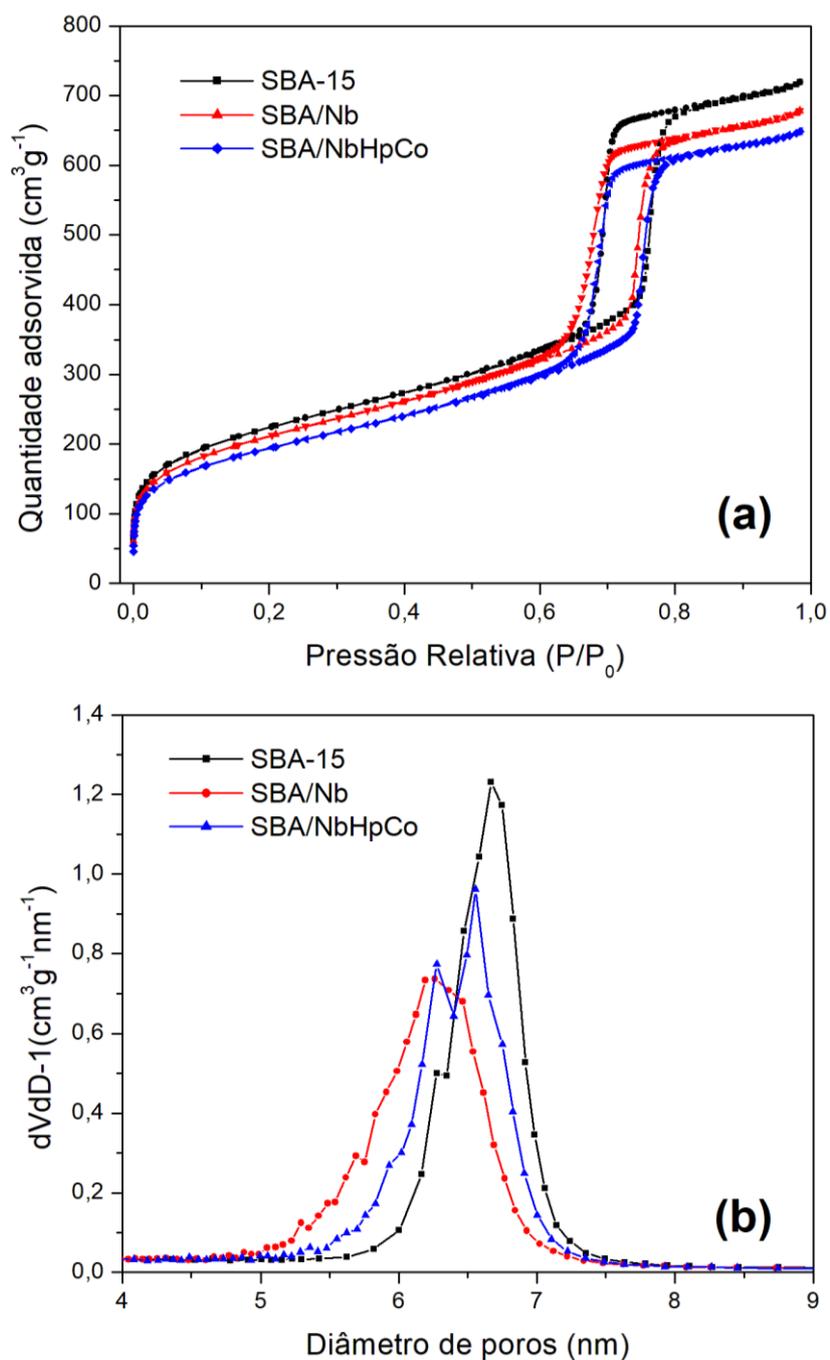
Os difratogramas em baixos valores de ângulos estão apresentados na Figura 36.



**Figura 36.** Difração de raios X. a) SBA-15; b) SBA/Nb e c) SBA/NbHpCo.

Pode-se observar nos difratogramas apresentados na Figura 36 que o padrão de arranjo hexagonal da estrutura ordenada de poros aparece para SBA-15, SBA-15 modificado com óxido de nióbio (SBA/Nb), bem como após a imobilização de hematóporfirina de cobalto (SBA/NbHpCo). Portanto, as sucessivas modificações não alteram a estrutura ordenada da matriz de sílica SBA-15.

A análise textural dos materiais, obtida após cada etapa de modificação, é mostrada na Figura 37.

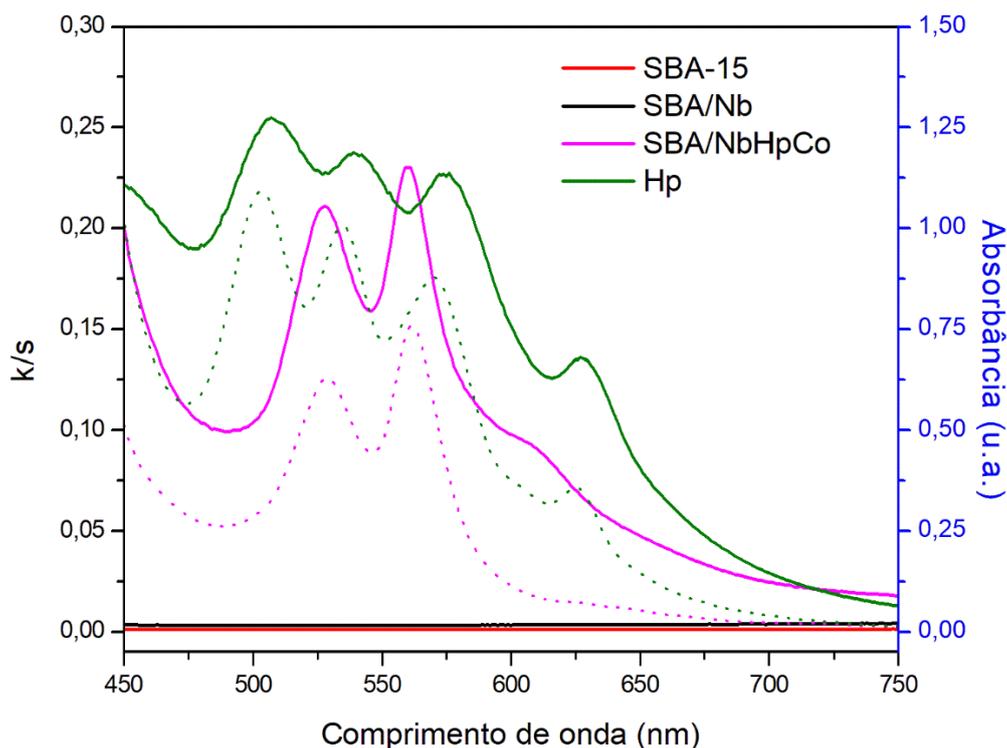


**Figura 37.** a) Análise textural do material SBA-15 após sucessivas modificações. a) Isotermas de adsorção-dessorção de N<sub>2</sub>; b) Distribuição de tamanho de poros.

Pode-se observar claramente nas isotermas da Figura 37a, que, para todos os materiais, as curvas são do tipo IV com histerese do tipo H1 com inclinação acentuada e paralela, característica de materiais mesoporosos com canais cilíndricos altamente ordenados.<sup>2,32</sup> Portanto, a estrutura ordenada de poros é mantida mesmo após as sucessivas modificações. Houve um deslocamento do máximo da curva de distribuição

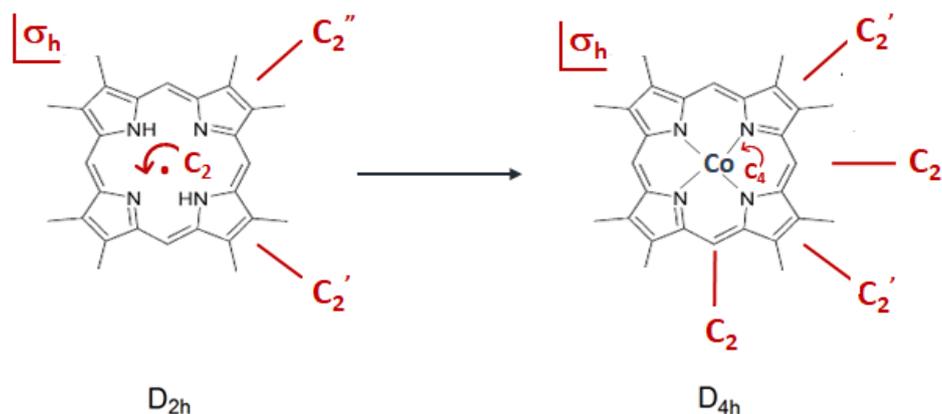
de 6,7 nm (SBA-15) para 6,3 nm (SBA/Nb), acompanhado de uma diminuição na área superficial de  $768 \pm 6 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  para  $730 \pm 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Esse resultado é compatível com o revestimento de óxido de nióbio na superfície dos poros do SBA-15, de 0,2 nm de espessura, ou seja, na forma altamente dispersa. A adição de hematoporfirina metalada com cobalto também resultou na diminuição na área superficial para  $670 \pm 5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Entretanto a adição de hematoporfirina metalada produziu um deslocamento do máximo da curva de distribuição de tamanho para 6,5 nm. Esse ligeiro aumento no diâmetro de poros após a imobilização de macromoléculas foi recentemente reportado.<sup>28</sup> A interpretação que se assume é de que a macromolécula, no caso a metaloporfirina imobilizada produz um lixiviamento parcial do óxido de nióbio, ainda durante a imobilização. Essa interpretação é razoável, se considerarmos que o material não foi calcinado após a inserção da fina camada de óxido de nióbio, justamente para mantê-lo reativo.

O processo de metalação da hematoporfirina foi confirmado por espectroscopia na região do UV-Vis, tanto na solução como após a sua imobilização, no estado sólido. A Figura 38 mostra os espectros de absorção no UV-Vis da SBA-15 e dos materiais SBA/Nb e SBA/NbHpCo.



**Figura 38.** Espectro eletrônico na região do UV/Vis dos materiais sintetizados. As linhas tracejadas correspondem ao UV/Vis da hematorfirina em solução etanólica antes e após a metalação, e as linhas normais (contínuas) correspondem a análise realizada em amostra sólida.

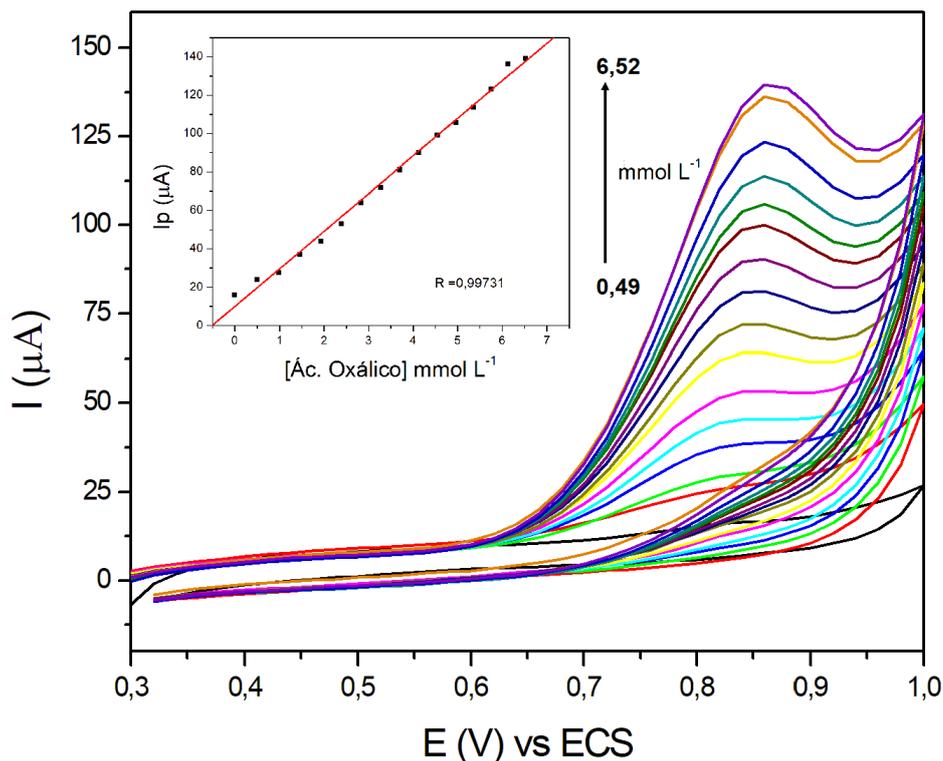
É possível observar na Figura 38 que os espectros da hematorfirina antes da metalação, tanto em solução como na fase sólida, apresentam 4 bandas que são atribuídas às bandas Q da hematorfirina, associadas a simetria local  $D_{2h}$ . Após a metalação com cobalto, tanto em solução como no material SBA/NbHpCo, os espectros mostram apenas 2 bandas Q.<sup>69,74</sup> Essa diminuição é uma consequência da mudança de simetria de  $D_{2h}$  para  $D_{4h}$ , conforme representado na Figura 39.



**Figura 39.** Representação de uma porfirina genérica antes e após a metalação com sua respectiva simetria.

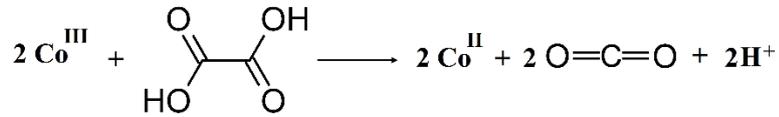
### 5.3.1 Comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo para determinação de ácido oxálico e ácido úrico

Visando verificar a viabilidade de uso do material SBA/NbHpCo como eletrodo para determinação eletroquímica de ácido oxálico e ácido úrico, foram obtidos voltamogramas cíclicos na presença destes em diferentes concentrações, usando eletrodo de pasta de carbono. A faixa de concentração utilizada para o ácido oxálico foi de 0,49 a 6,52 mmol·L<sup>-1</sup> e os resultados estão apresentados na Figura 40.



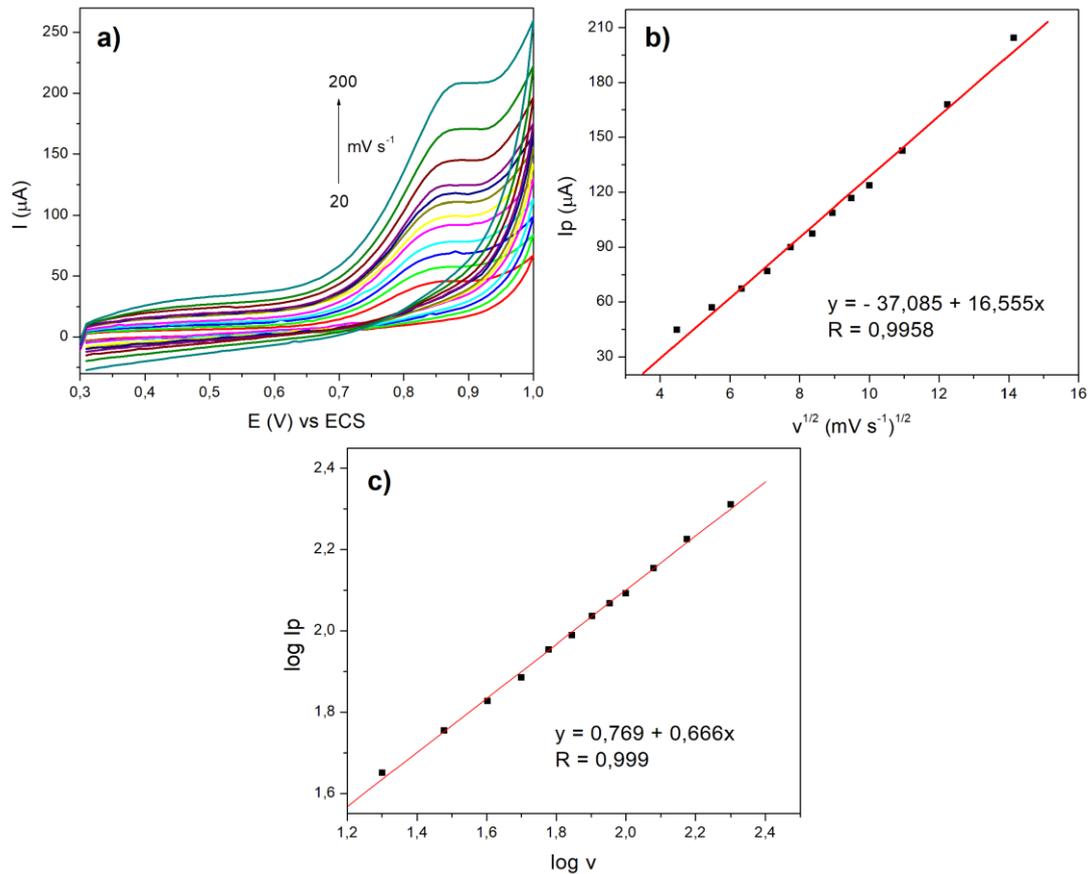
**Figura 40.** a) VCs obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo na presença de diferentes concentrações de ácido oxálico, utilizando KCl  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; Inserção: Curva de calibração analítica para determinação de ácido oxálico.

A Figura 40a mostra os voltamogramas cíclicos do ácido oxálico na faixa de concentração de  $0,49$  a  $6,52 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . Na ausência de ácido oxálico nenhum pico de oxidação foi observado. No entanto, é possível observar o pico anódico irreversível bem definido em potencial próximo de  $0,85 \text{ V}$ , que aumenta a intensidade de pico com o aumento da concentração do ácido oxálico, o que corresponde a oxidação eletrocatalítica do ácido oxálico pelo material SBA/NbHpCo. Pode-se observar pela figura inserida que a correlação entre a corrente de pico anódica e a concentração do analito mostrou-se linear (coeficiente de correlação linear  $R = 0,997$ ), e revelou claramente que não houve saturação da superfície do eletrodo durante as medidas, nessa faixa de concentração escolhida. O processo de oxidação do ácido oxálico na interface eletrodo | solução,<sup>129</sup> pode ser representada pelas Figura 41.



**Figura 41.** Representação do processo de oxidação do ácido oxálico na superfície do eletrodo.

Para avaliar o comportamento eletroquímico do material, foram realizados voltamogramas cíclicos com diferentes velocidades de varredura (de 20 a 200  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ). A Figura 42 mostra os voltamogramas cíclicos obtidos.



**Figura 42.** Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo em diferentes velocidades de varredura, de 20 a 200  $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$  na presença de ácido oxálico ( $4,545 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), realizados em  $\text{KCl } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; b) relação linear entre  $v^{1/2}$  versus  $I_p$ ; c) relação entre  $\log v$  versus  $\log I_p$ .

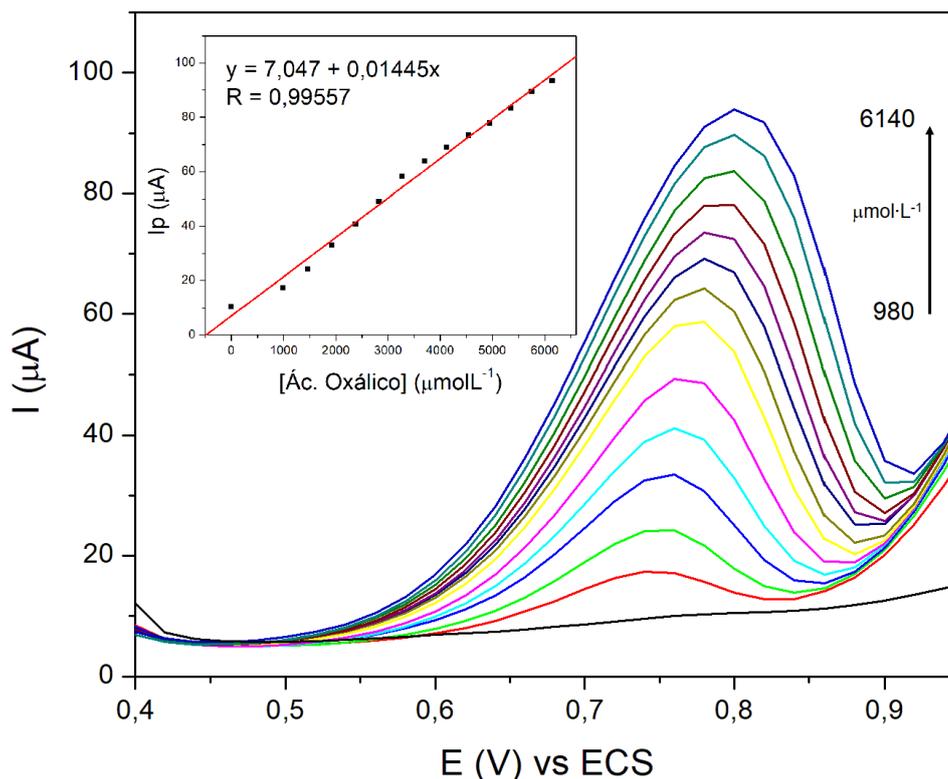
A relação linear entre a intensidade de corrente e a raiz quadrada da velocidade de varredura, mostrada na Figura 42b indica preliminarmente que o sistema possui um comportamento difusional das espécies eletroativas à superfície do eletrodo.

Foi investigada a relação entre  $\log v$  versus  $\log I_p$  (Figura 42c) com o objetivo de confirmar se o processo é controlado por difusão. Um valor de coeficiente angular próximo de 0,5 indica um processo difusional, enquanto que valores próximos de 1,0 indicam que o processo é por adsorção.<sup>130</sup> A Figura 42c mostra a correlação linear entre  $\log I_p$  vs  $\log v$ , sendo a equação da reta descrita abaixo.

$$I_p = 0,769 + 0,666x \quad R = 0,999 \quad \text{Equação 11}$$

O valor de coeficiente angular obtido foi de 0,666, indicando que o processo de oxidação do ácido oxálico na superfície do eletrodo foi controlado por ambos, adsorção e difusão.

O comportamento do eletrodo SBA/NbHpCo, também foi estudado usando-se a técnica de voltametria de pulso diferencial. Os voltamogramas obtidos após as sucessivas adições de ácido oxálico, são apresentados na Figura 43.



**Figura 43.** VPDs obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo, na presença ácido oxálico na faixa de concentração de 980 a 6140  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , eletrólito suporte KCl 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

A Figura 43 mostra os voltamogramas de pulso diferencial na faixa de concentração de ácido oxálico de 980 a 6140  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . É possível observar que a corrente de pico anódica aumenta com o aumento da concentração de ácido oxálico. A Figura inserida mostra que a correlação linear entre a corrente de pico anódica e a concentração de ácido oxálico foi de  $R = 0,99557$ . A sensibilidade, foi determinada como sendo o coeficiente angular (*slope*), que apresentou o valor de  $1,445 \times 10^{-2} \mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}$ . O limite de detecção (LD) foi calculado pela razão  $(3 \times \text{SD}_b / \text{slope})$ , onde  $\text{SD}_b$  foi o desvio padrão de medidas do branco, com  $n = 10$ , o valor obtido foi de 9,94  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e o limite de quantificação (LQ) foi calculado pela razão  $(10 \times \text{SD}_b / \text{slope})$ <sup>109</sup> foi de 33,12  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A Tabela 6 apresenta uma comparação do eletrodo SBA/NbHpCo com outros eletrodos já reportados na literatura, que apresentam diferentes configurações, mas que foram aplicados na determinação de ácido oxálico.

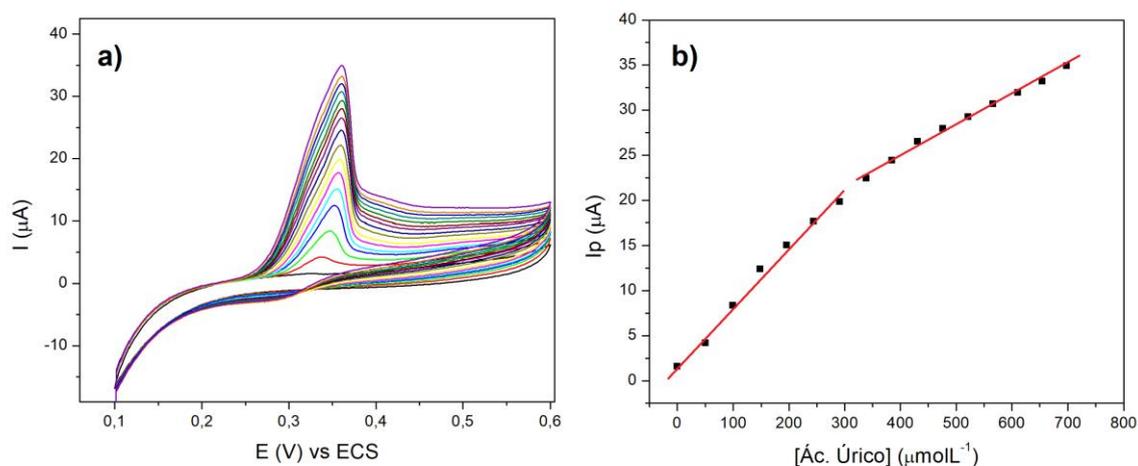
**Tabela 6.** Desempenho comparativo de diferentes eletrodos na determinação eletroquímica de ácido oxálico.

Eletrodo	Faixa linear ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Referência
Pd/SBA-15/CPE <sup>a</sup>	10 - 140	0,4	84
EG-PS <sup>b</sup>	500 – 3000	50	131
TiO <sub>2</sub> /MWCNTs/GC <sup>c</sup>	100 – 1000	33	132
Pd/CNF/CP <sup>d</sup>	20 – 13000	20	133
Graphite/Ag/AgCl <sup>e</sup>	10 – 750	3,7	80
SiSnC/SiPyCoTsPc <sup>f</sup>	16 – 1500	7,1	134
SiO <sub>2</sub> /C/CoPc <sup>g</sup>	39,8 – 460	0,58	135
SBA/NbHpCo	980 – 6140	9,94	Presente trabalho

<sup>a</sup> = eletrodo de pasta de carbono modificado com SBA-15/Paládio; <sup>b</sup> = Grafite-poliestireno esfoliada; <sup>c</sup> = Nanopartículas de TiO<sub>2</sub>/nanotubos de carbono de paredes múltiplas /carbono vítreo; <sup>d</sup> = Pasta de carbono/nanofibras de carbono carregado com nanopartículas de paládio; <sup>e</sup> = nanocompósito de grafite/Ag/AgCl; <sup>f</sup> = carbono modificado com ftalocianina de cobalto; <sup>g</sup> = carbono/ sílica e ftalocianina de cobalto imobilizada.

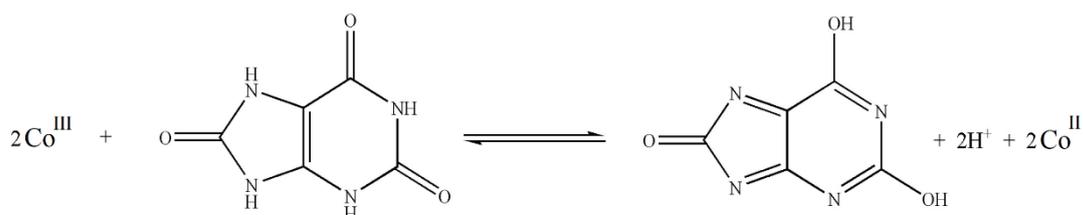
A Tabela 6 resume os resultados obtidos na determinação do ácido oxálico pelo processo eletroquímico usando diferentes tipos de eletrodos. Observa-se que o eletrodo de pasta de carbono modificado com SBA/NbHpCo apresenta um limite de detecção comparável com os valores encontrados na literatura, sendo que na faixa de concentração de trabalho, acima de 1000  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , o eletrodo SBA/NbHpCo apresenta o menor limite de detecção.

O eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo também foi testado para determinação de ácido úrico, usando-se voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. A Figura 44 mostra os voltamogramas cíclicos após sucessivas adições de ácido úrico.



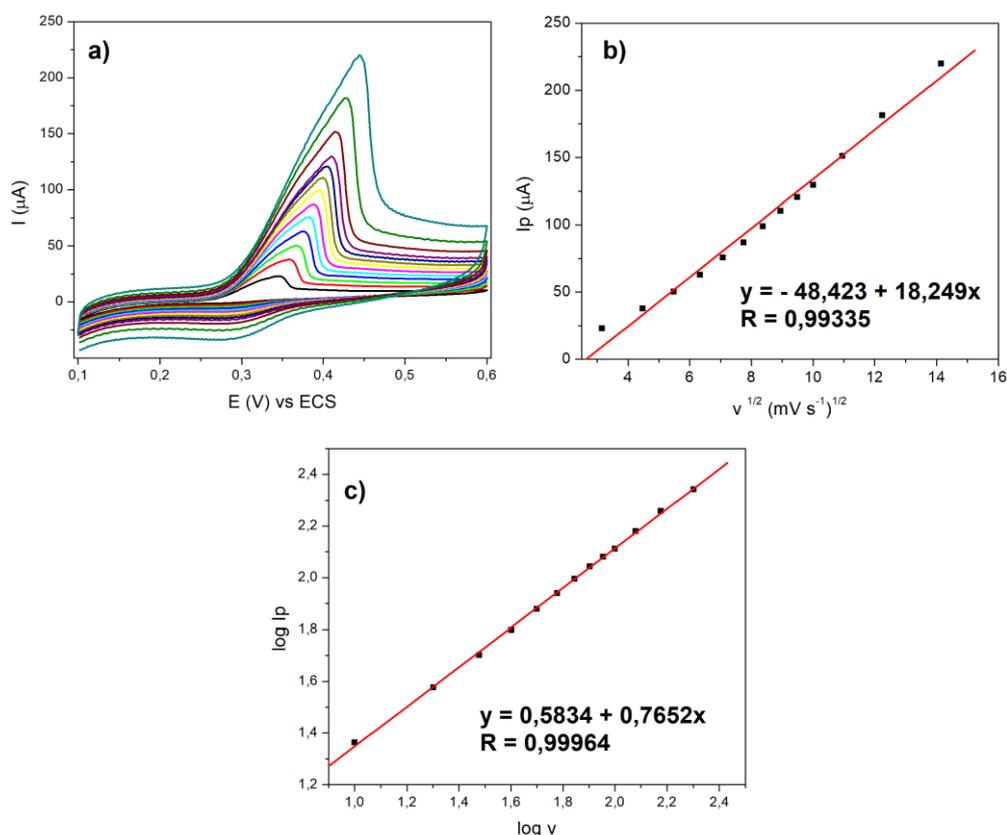
**Figura 44.** a) VCs obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo na presença de diferentes concentrações de ácido úrico, obtidos em solução tampão fosfato pH= 6, utilizando KCl 1 mol·L<sup>-1</sup> e  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; b) relação linear entre concentração de ácido úrico e a intensidade da corrente do pico.

A Figura 44a mostra os voltamogramas cíclicos usando o eletrodo de pasta de carbono, modificado com o material SBA/NbHpCo, na faixa de concentração de 49 a 698  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  de ácido úrico. A partir da Figura 44b, duas faixas lineares de concentração são claramente identificadas, indicando que ocorreu saturação na superfície do eletrodo. Foi possível observar o aumento da intensidade da corrente com o aumento da concentração de ácido úrico, na faixa de concentração compreendida. Na ausência de ácido úrico, nenhum pico de oxidação foi observado. Porém, picos anódicos irreversíveis bem definidos em potencial próximo a 0,35 V aumentam de intensidade à medida que vai aumentando a concentração do analito, caracterizando assim a oxidação eletrocatalítica do ácido úrico pelo material SBA/NbHpCo. O provável mecanismo de oxidação do ácido úrico está representado na Figura 45.



**Figura 45.** Representação do processo de oxidação do ácido úrico na superfície do eletrodo.

A influência da velocidade de varredura no comportamento eletroquímico do ácido úrico também foi investigada por VC e os resultados são mostrados na Figura 46.



**Figura 46.** a) Voltamogramas cíclicos obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo em diferentes velocidades de varredura, de 10 a  $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  na presença de ácido úrico ( $698 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), realizados em tampão fosfato  $\text{pH} = 6$  e  $\text{KCl } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; b) relação linear entre a raiz quadrada da velocidade de varredura e a intensidade da corrente de pico; c) relação linear entre  $\log$  da velocidade de varredura *versus*  $\log$  da intensidade da corrente de pico.

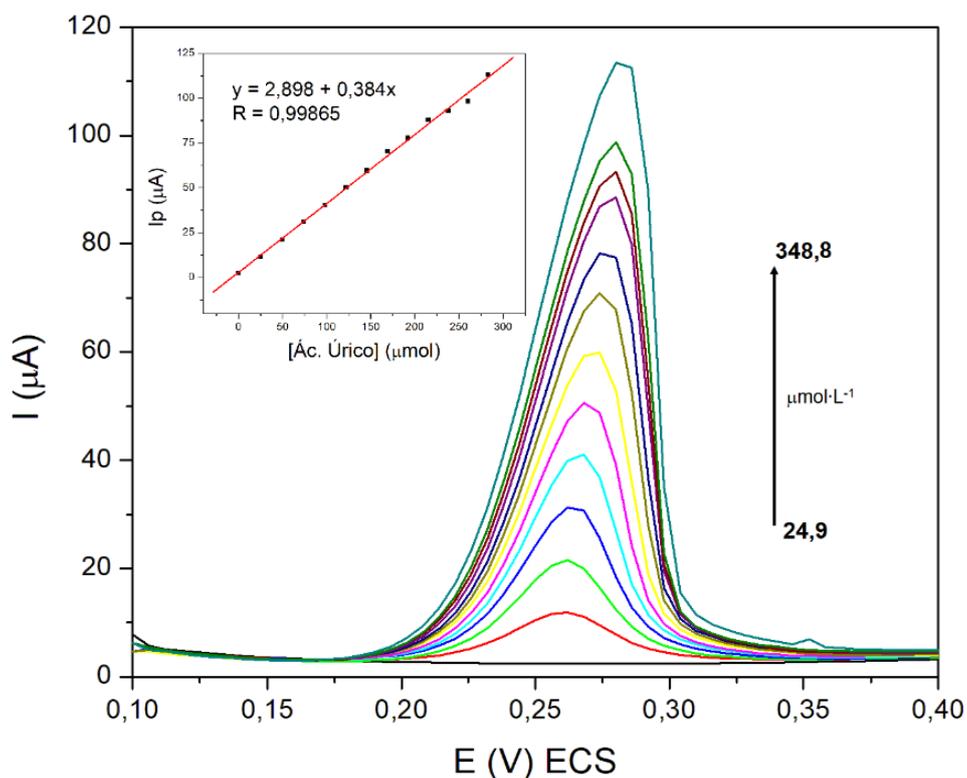
Com o propósito de obter mais informações sobre a oxidação do ácido úrico, o gráfico de corrente de pico anódica *versus* a raiz quadrada da velocidade de varredura foi obtido. Foi observada uma relação linear entre estes parâmetros, o que sugere que a oxidação do ácido úrico corresponde a um mecanismo controlado por difusão das espécies eletroativas à superfície do eletrodo.<sup>101</sup> Observa-se na Figura 46a que o potencial e a intensidade de corrente são dependentes da velocidade de varredura, visto que ocorre o aumento da intensidade da corrente e um deslocamento de pico para potenciais maiores

com o aumento da velocidade de varredura. Este comportamento não é comum para processos adsorptivos, logo a relação entre o  $\log v$  e  $\log I_p$  merece também ser investigada. A Figura 46c mostra a correlação linear entre  $\log I_p$  vs  $\log v$ , sendo a equação da reta descrita abaixo.

$$I_p = 0,5834 + 0,7652x \quad R = 0,99964 \quad \text{Equação 12}$$

O valor de coeficiente angular encontrado foi de 0,76, indicando que o processo é controlado simultaneamente por difusão e adsorção.<sup>130</sup>

Os voltamogramas de pulso diferencial obtidos variando-se a concentração de ácido úrico, na faixa de 24,9 a 348,8  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , são apresentados na Figura 47.

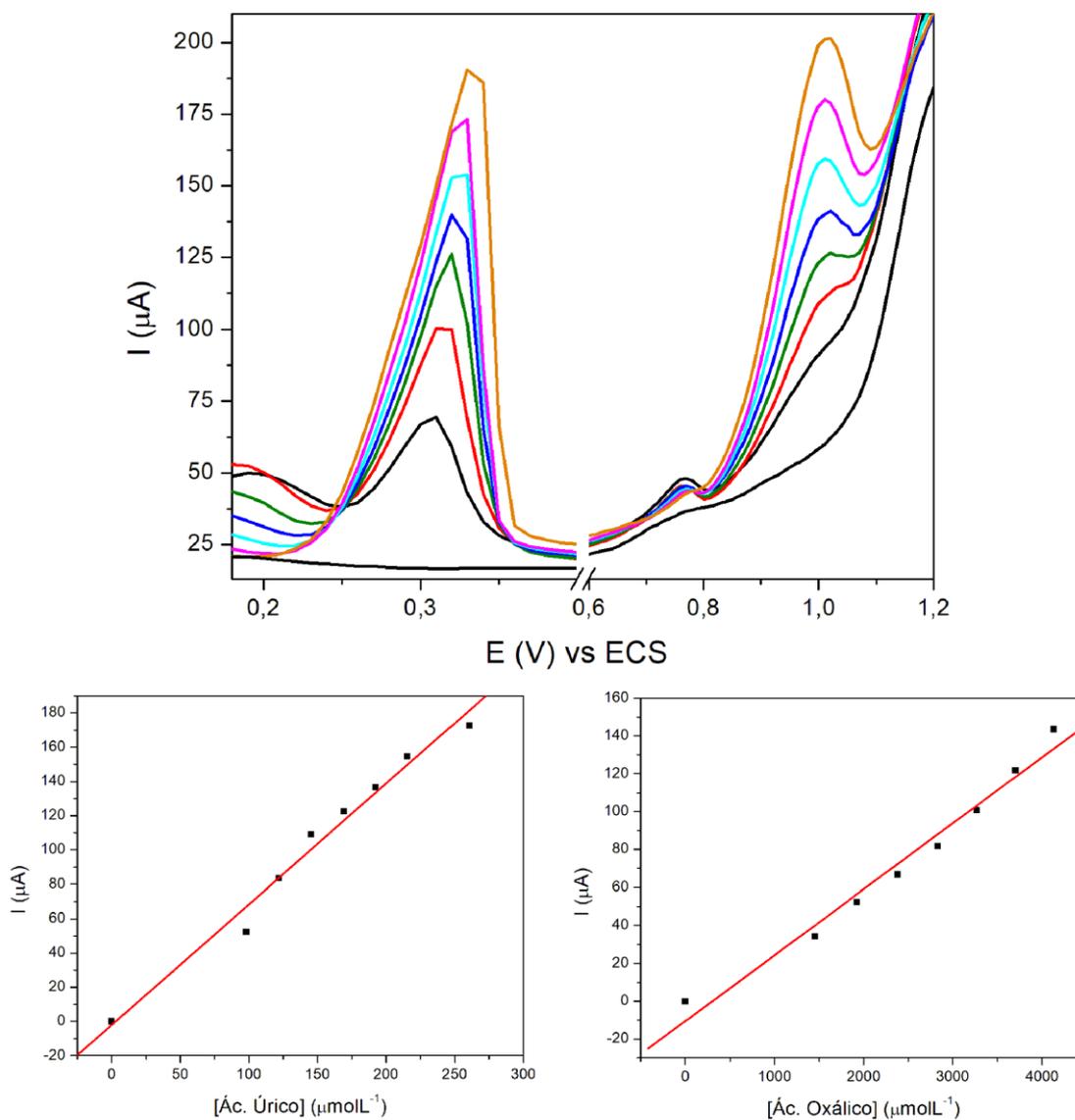


**Figura 47.** VPDs obtidos com eletrodo de pasta de carbono modificado com o material SBA/NbHpCo na presença de diferentes concentrações de ácido úrico, em tampão fosfato  $\text{pH} = 6$ ,  $\text{KCl } 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $v = 5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ; Inserção: Relação linear entre a concentração de ácido úrico e a intensidade da corrente de pico.

A Figura 47 mostra uma correlação linear entre o aumento da intensidade de corrente e a concentração de ácido úrico em uma faixa de concentração compreendida

entre 24,9 a 348,8  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . A sensibilidade foi determinada como sendo a inclinação da curva de calibração ( $0,3843 \mu\text{A}\cdot\mu\text{M}^{-1}$ ). O limite de detecção (LD) obtido foi de  $0,175 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e o limite de quantificação (LQ) foi de  $0,5820 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

Foram realizados por VPD a análise simultânea de ácido úrico e ácido oxálico, os voltamogramas são apresentados na Figura 48.



**Figura 48.** Análise simultânea por VPD de ácido úrico e ácido oxálico utilizando o eletrodo SBA/NbHpCo, em tampão fosfato pH= 6, KCl  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  e  $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pode-se observar na Figura 48 um aumento na corrente de pico com o aumento da concentração de ácido úrico e ácido oxálico. As Figuras mostram uma relação linear entre a intensidade do pico *versus* a concentração na faixa de 98 a 260  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para ácido úrico e 1456 a 4128  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  para o ácido oxálico, de acordo com as suas respectivas equações da reta:

$$I_p = -2,05 + 0,704[\text{Ác. Úrico}] \quad R = 0,990 \quad \text{Equação 13}$$

$$I_p = -10,54 + 0,035[\text{Ác. Oxálico}] \quad R = 0,988 \quad \text{Equação 14}$$

A Tabela 7 apresenta uma comparação do eletrodo SBA/NbHpCo com outros eletrodos reportados recentemente na literatura, aplicados na determinação de ácido úrico.

**Tabela 7.** Desempenho comparativo de diferentes eletrodos na determinação de ácido úrico.

Eletrodo	Método	Faixa linear ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	LD ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	Referência
PrGO/PB <sup>a</sup>	VC	40 – 415	8,0	136
Au-SiO <sub>2</sub> <sup>b</sup>	VPD	10 – 500	2,58	137
GOU <sup>c</sup>	CV	20 – 490	3,447	87
RGO-ZnO <sup>d</sup>	VPD	1 – 70	0,33	138
Au-Cu <sub>2</sub> O/rGO <sup>e</sup>	VPD	100 – 900	6,5	139
PANI-GO <sup>f</sup>	VPD	2 – 18	0,2	140
GNP-FTO <sup>g</sup>	VPD	10 – 100	0,28	141
CNC <sub>0</sub> /GCE <sup>h</sup>	VPD	2 – 110	0,83	142
SBA/NbHpCo	VPD	24,9 - 348,8	0,175	Presente trabalho

<sup>a</sup> = óxido de grafeno reduzido fotoquimicamente /azul da Prússia; <sup>b</sup> = nanocompósito sílica/ouro; <sup>c</sup> = óxido de grafeno com a enzima uricase; <sup>d</sup> = compósito de grafeno e óxido de zinco; <sup>e</sup> = nanocompósito de ouro/óxido de cobre e grafeno; <sup>f</sup> = polianilina/óxido de grafeno; <sup>g</sup> = eletrodo de óxido de estanho dopado com flúor modificado por nanoplaquetas e grafeno; <sup>h</sup> = carbono poroso dopado com nitrogênio e cobalto.

Conforme mostrado na Tabela 7, o eletrodo desenvolvido no presente trabalho mostrou menor valor de limite de detecção para a determinação de ácido úrico, quando

comparado com os trabalhos reportados na literatura. Além disso, permite a determinação simultânea de ácido úrico e oxálico. Portanto, o eletrodo proposto nesse trabalho apresentou alta sensibilidade na determinação de ácido úrico. Adicionalmente a faixa de concentração linear foi bastante ampla. Esses resultados são promissores e indicam que esse eletrodo pode ser utilizado na confecção de um sensor para determinação de ácido oxálico e ácido úrico.

## 6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram desenvolvidos materiais a base de sílica contendo óxidos de titânio e nióbio com propriedades químicas e texturais planejadas, que foram aplicados como eletrodos com potencial aplicação para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

Sílicas com diferentes características texturais foram obtidas. Foram utilizados diferentes métodos de síntese e procedimentos que possibilitaram a obtenção de materiais microporosos e mesoporosos, contendo ou não estrutura ordenada de poros. Foi verificada a influência das características texturais de matrizes aplicadas como eletrodos, no desempenho eletroquímico em processos difusionais. Para eletrodos de pasta de carbono modificados, foi mostrado que a sílica desempenha um papel muito importante na melhoria da resposta eletroquímica, devido à formação de uma rede porosa na pasta de carbono, pela inserção de sílica com partículas submicrométricas na superfície do grafite. Foi observado que a área superficial e volume de poros são características que influenciam na área eletroativa do eletrodo, que é um parâmetro importante para a obtenção de eletrodos eficientes. Foi observado que a forma dos poros e sua ordenação também influenciam no desempenho eletroquímico do eletrodo. Além disso, para as sílicas com estrutura de poros cilíndricos e ordenados, a espessura da parede dos poros desempenha um papel importante, paredes finas diminuem a resistência à transferência de elétrons, melhorando a reversibilidade, tornando o MCM-41 melhor que SBA-15, nos sistemas estudados. Foi possível obter eletrodos a base de sílica pura (MCM-41) com excelente desempenho para determinação eletroquímica de sulfametoxazol.

Foi possível estabelecer metodologias de síntese de sílicas com estrutura ordenada de poros, contendo diferentes quantidades de óxido de titânio altamente disperso na superfície. Um procedimento baseado em sucessivas reações de *grafting* foi desenvolvido usando pequenas quantidades de precursor de titânio. Este procedimento preserva a estrutura mesoporosa do SBA-15 e, concomitantemente, permite a obtenção de óxido de titânio altamente disperso, disponível na superfície dos poros do SBA-15. Por outro lado, foi mostrado que o uso de maiores quantidades de precursor de titânio, em reações de *grafting* podem levar à formação de agregados de titânia na superfície externa das partículas de SBA-15, com conseqüente bloqueamento parcial dos mesoporos cilíndricos

da sílica. A estratégia de uso de sucessivas reações de *grafting* com pequenas quantidades de precursor possibilitou a obtenção de material à base de sílica e titânia com alta área superficial, ampliando as possibilidades de aplicações. O material foi aplicado na determinação eletroquímica de antibióticos SMX e TMP. O eletrodo apresenta baixo limite de detecção e maior faixa linear quando comparado a outros eletrodos, constituindo um excelente e promissor sistema a ser aplicado como sensor na determinação simultânea de SMX e TMP.

Foi possível obter sílica com estrutura ordenada de poros contendo óxido de nióbio altamente disperso na superfície. Esse material permitiu a imobilização de hematoporfirina de cobalto. Esse material, contendo óxido de nióbio e hematoporfirina de cobalto foi empregado na modificação de um eletrodo de pasta de carbono, para determinação de ácido oxálico e ácido úrico. Por apresentar boa resposta para ambos analitos, é muito promissor para ser aplicado no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

## 7. REFERÊNCIAS

1. Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartulli, J.C.; Beck, J.S.; Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Nature*. **1992**, *359*, 710.
2. Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G.; Chmelka, B.; Stucky, G.; Triblock Copolymer Synthesis of Mesoporous Silica With Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*. **1998**, *279*, 548.
3. Brinker, C.J.; Scherer, G.W, Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Boston, Mass, USA, **1990**.
4. Taguchi, A., Schuth, F.; Ordered mesoporous materials in catalysis. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2005**, *77*, 1.
5. Fiorilli, S., Rivoira, L., Calì, G., AppendinI, M., Concetta, M.B., Coisson, M., Onida, B.; Iron Oxide Inside SBA-15 Modified With Amino Groups as Reusable Adsorbent for Highly Efficient Removal of Glyphosate From Water. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *411*, 457.
6. Santos, S.M.L., Cecilia, J.A., Vilarrasa-García, E., Junior, I.J.S., Castellón, E.R., Azevedo, D.C.S.; The Effect of Structure Modifying Agents in the SBA-15 for its Application in the Biomolecules Adsorption. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2016**, *232*, 53.
7. Wang, X., Lin, K.S.K., Chan, J.C.C., Cheng, S.; Direct Synthesis and Catalytic Applications of Ordered Large Pore Aminopropyl-Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 1763.
8. Pathan, S., Solanki, P., Patel, A.; Functionalized SBA-15 for Controlled Release of Poorly Soluble Drug, Erythromycin. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2018**, *258*, 114.
9. Yasmin, T., Müller, K.; Synthesis and Characterization of Surface Modified SBA-15 Silica Materials and Their Application in Chromatography. *J. Chromatogr. A.* **2011**, *1218*, 6464.
10. Xie, X., Sun, D., Liub, G., Zeng, Q.; Sensitive and Rapid Determination of Diethylstilbestrol Using Mesoporous SBA-15 Modified Electrode. **2014**, *Anal. Methods*, **2014**, *6*, 1640.
11. Hasanzadeh, M., Shadjou, N., Guardia, M., Eskandani. M., Sheikhzadeh, P.; Mesoporous Silica-Based Materials for Use in Biosensors. *Trends Analyt. Chem.* **2012**, *33*, 117.

12. Hoffmann, F., Cornelius, M., Morell, J., Froba, M.; Silica-Based Mesoporous Organic–Inorganic Hybrid Materials *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 3216.
13. Cozzolino, M., Di Serio, M., Tesser, R., Santacesaria, E.; Grafting of titanium alkoxides on high-surface SiO<sub>2</sub> support: An Advanced Technique for the Preparation of Nanostructured TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts. *Appl. Catal., A.* **2007**, *325*, 256-262.
14. Hoffmann, H.S., Staudt, P. B., Costa, T.M.H., Moro, C.C., Benvenuti, E.V.; FTIR Study of the Electronic Metal–Support Interactions on Platinum Dispersed on Silica Modified with Titania. *Surf. Interface Anal.* **2002**, *33*, 631–634.
15. Lin, Y.-C., Chang, C.-C., Sung, K.-H., Lee, J.-F., Cheng S.; Importance of Solvents in Preparing Highly Active Ti-SBA-15 Catalysts by Grafting Method. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2018**, *272*, 276–285.
16. Walcarius, A.; Silica-Based Electrochemical Sensors and Biosensors: Recent Trends. *Curr Opin Electrochem.* **2018** *10*, 88–97.
17. Onizhuk, M.O., Tkachenko, O.S., Panteleimonov, A.V., Varchenko, V.V., Belikov, K., Kholin, Y.V.; Electrochemical Oxidation of Quercetin in Aqueous and Ethanol-Water Media With the Use of Graphite/Chemically Modified Silica Ceramic Electrode. *Ionics* **2018**, *24*, 1755–1764.
18. Ramos, J.V.H., Morawski, F.M., Costa, T.M.H., Dias, S.L.P., Benvenuti, E.V, de Menezes, E.W., Arenas, L.T.; Mesoporous Chitosan/Silica Hybrid Material Applied For Development of Electrochemical Sensor For Paracetamol in Presence of Dopamine. *Micropor Mesopor. Mater.* **2015**, *217*, 109–118.
19. Montenegro, L.M.P., de Souza, L.V., Lima, K.O., de Oliveira, H.P.M., Fernandes, A.U., Morawski, F.M., Benvenuti, E.V., Arenas, L.T., Bianchini, D.; Copper Porphyrin Immobilized on MCM-41 Surface by Using Aminopropyl as Coupling Agent and Its Use In Electrochemical Oxygen Determination. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2018**, *28*, 2518–2524.
20. Walcarius, A.; Mesoporous materials and electrochemistry. *Chem Soc Rev.* **2013**, *42*, 4098–4140.
21. Morosanova, E.I.; Silica–Titania Sol–Gel Materials: Synthesis and Analytical Applications. *J. Anal. Chem.* **2018**, *73*(11), 1043–1052.
22. Arenas, L.T., Villis, P.C.M., Arguello, J., Landers, R., Benvenuti, E.V. Gushikema, Y.; Niobium Oxide Dispersed On A Carbon–Ceramic Matrix, SiO<sub>2</sub>/C/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Used As An Electrochemical Ascorbic Acid Sensor. *Talanta.* **2010**, *83* 241–248.

23. Umpierrez, C.S., Prola, L.D.T., Adebayo, M.A., Lima, E.C., dos Reis, G.S., Kunzler, D.D.F., Dotto, G.L., Arenas, L.T., Benvenuti, E.V.; Mesoporous Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub> Material Obtained By Sol–Gel Method And Applied As Adsorbent Of Crystal Violet Dye. *Environ Technol*, **2017**, 38(5), 566–578.
24. Sanghavi, B.J., Hirsch, G., Karna, S.P., Srivastava, A.K.; Potentiometric Stripping Analysis Of Methyl And Ethyl Parathion Employing Carbon Nanoparticles And Halloysite Nanoclay Modified Carbon Paste Electrode. *Anal. Chim. Acta*. **2012**, 735, 37–4.
25. de Menezes, E.W., Nunes, M.R., Arenas, L.T., Dias, S.L.P., Garcia, I.T.S., Gushikem, Y., Costa, T.M.H., Benvenuti, E.V.; Gold Nanoparticle/Charged Silsesquioxane Films Immobilized Onto Al/SiO<sub>2</sub> Surface Applied On The Electrooxidation Of Nitrite. *J. Solid State Electrochem*. **2012**, 16, 3703–3713.
26. Côme, Y.B.S., Lalo, H., Wang, Z., Kohring, G-W., Hempelmann, R., Etienne, M., Walcarius, A., Kuhn, A.; Interest Of The Sol-Gel Approach For Multiscale Tailoring Of Porous Bioelectrode Surfaces. *Electroanalysis*. **2013**, 25, 621–629.
27. Caldas, E.M, Novatzky, D., Deon, M., de Menezes, E.W., Hertz, P.F., Costa, T.M.H., Arenas, L.T., Benvenuti, E.V.; Pore Size Effect In The Amount Of Immobilized Enzyme For Manufacturing Carbon Ceramic Biosensor. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2017**, 247, 95–102.
28. Deon, M., Caldas, E.M., Rosa, D.S., de Menezes, E.W., Dias, S.L.P., Pereira, M.B., Costa, T.M.H., Arenas, L.T., Benvenuti, E.V.; Mesoporous Silica Xerogel Modified With Bridged Ionic Silsesquioxane Used To Immobilize Copper Tetrasulfonated Phthalocyanine Applied To Electrochemical Determination Of Dopamine. *J. Solid State Electrochem*. **2015**, 19, 2095–2105.
29. Xie, X., Zhou, D., Zheng, X., Huang, W., Wu, K.; Electrochemical Sensing Of Rutin Using An MCM-41 Modified Electrode. *Anal Lett*. **2009**, 42, 678–688.
30. Wang, J., Walcarius, A.; Zeolite Containing Oxidase-Based Carbon Paste Biosensors. *J. Electroanal. Chem*. **1996**, 404, 237–242.
31. Walcarius, A., Rozanska, S., Bessièrea, J., Wang, J.; Screenprinted Zeolite-Modified Carbon Electrodes. *Analyst*. **1999**, 124, 1185–1190.
32. Sing, K.S.W., Everett, R.H., Haul, R.A., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquérol, J., Siemieniwska, T.; Reporting Physisorption Data For Gas/Solid Systems With Special Reference to The Determination of Surface Area and Porosity *Pure Appl. Chem*. **1985**, 57, 603-619.

33. Gibson, L. T.; Mesosilica Materials and Organic Pollutant Adsorption: Part A Removal From Air. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*(15), 5163.
34. Nedelec, J.M.; Sol-Gel Processing of Nanostructured Inorganic Scintillating Materials. *J. Nanomater.* **2007**, *36392*, 1.
35. Barczak, M., McDonagh, C., Wencel, D.; Micro- And Nanostructured Sol-Gel-Based Materials For Optical Chemical Sensing (2005–2015). *Microchim. Acta.* **2016**, *183*(7), 2085.
36. Ciriminna R., Fidalgo A., Pandarus V., Belard F., Ilharco L.M., Pagliaro M. The Sol-Gel Route To Advanced Silica-Based Materials And Recent Applications. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 6592.
37. Kipkemboi, P., Fogden, A., Alfredsson, V., Flodström, K.; Triblock Copolymers as Templates in Mesoporous Silica Formation: Structural Dependence on Polymer Chain Length and Synthesis Temperature. *Langmuir*, **2001**, *17*, 5398.
38. Alexandridis, P., Olsson, U., Lindman, B.; A Record Nine Different Phases (Four Cubic, Two Hexagonal, and One Lamellar Lyotropic Liquid Crystalline and Two Micellar Solutions) in a Ternary Isothermal System of an Amphiphilic Block Copolymer and Selective Solvents (Water and Oil). *Langmuir*, **1998**, *14*, 2627.
39. Pal, N., Bhaumi, A.; Soft Templating Strategies For The Synthesis of Mesoporous Materials: Inorganic, Organic–inorganic Hybrid and Purely Organic Solids. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2013**, *189*, 21.
40. Fang, W., Xing, M., Zhang, J.; Modifications On Reduced Titanium Dioxide Photocatalysts: A Review. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem.* **2017**, *32*, 21–39.
41. Lianos, P.; Review Of Recent Trends In Photoelectrocatalytic Conversion Of Solar Energy To Electricity And Hydrogen. *Appl. Catal. B: Environm.* **2017**, *210*, 235–254.
42. Galstyan, V., Comini, E., Faglia, G., Sberveglieri, G.; TiO<sub>2</sub> Nanotubes: Recent Advances in Synthesis and Gas Sensing Properties. *Sensors*, **2013**, *13*(11), 14813–14838.
43. Tomer, V.K., Duhan, S.; Nano Titania Loaded Mesoporous Silica: Preparation And Application As High Performance Humidity Sensor. *Sens. Actuators B Chem.* **2015**, *220*, 192–200.
44. Laranjo, M. T., Ricardi, N.C., Arenas, L.T., Benvenuti, 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 TiO<sub>2</sub> And TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Xerogel Powders Applied In Photoanodes For Solar Cells. , *J. Solid State Electrochem.* **2016**, *20*(6), 1731–1741.

45. Rechberger, F., Niederberger, M. Synthesis Of Aerogels: From Molecular Routes To 3-Dimensional Nanoparticle Assembly. *Nanoscale Horiz.* **2017**, *2*, 6–30.
46. Yu, J., Yu, H., Cheng, B., Trapalis, C.; Effects Of Calcination Temperature On The Microstructures And Photocatalytic Activity Of Titanate Nanotubes. *J. Molecular Catal. A: Chem.* **2006**, *249* 135–142.
47. Laranjo, M.T., Ricardi, N.C., Arenas, L.T., Benvenuto, E.V., de Oliveira, M.C., Santos, M.J.L., Costa, T.M.H.; TiO<sub>2</sub> And TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Nanoparticles Obtained By Sol–Gel Method And Applied On Dye Sensitized Solar Cells. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2014**, *72*, 273–281.
48. Crossland, E.J.W., Noel, N. , Sivaram, V. , Leijtens, T., Alexander-Webber, J.A., Snaith, H.J.; Mesoporous TiO<sub>2</sub> Single Crystals Delivering Enhanced Mobility And Optoelectronic Device Performance. *Nature.* **2013**, *495*, 212–220.
49. Dong, W., Yao, Y., Li, L., Sun, Y., Hua, W., Zhuang, G., Zhao, D., Yan, S., Song, W., Three-Dimensional Interconnected Mesoporous Anatase TiO<sub>2</sub> Exhibiting Unique Photocatalytic Performances. *Appl. Catal. B: Environm.* **2017**, *217*, 293–302.
50. Alagarasi, A., Rajalakshmi, P.U., Shanthi, K., Selvam, P., Ordered Mesoporous Nanocrystalline Titania: A Promising New Class Of Photocatalytic Materials. *Catal. Today.* **2018**, *309*, 202–211.
51. Melicchio, P.F., Liguori, Russo, B., Golemme, G.; Strategy For The Enhancement Of H<sub>2</sub> Uptake In Porous Materials Containing TiO<sub>2</sub>. *Int. J. Hydrogen Energy.* **2016**, *41*, 5733–5740.
52. Tomer, V.K., Jangra, S., Malik, R., Duhan, S., Effect Of In-Situ Loading Of Nano Titania Particles On Structural Ordering Of Mesoporous SBA-15 Framework. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.* **2015**, *466*, 160–165.
53. Araújo, M.M., Silva, L.K.R., Sczancoski, J.C., Orlandi, M.O. Longo, E. Santos, J.L.S. Sá, R.S. Santos, A.G.D., Luz Jr., G.E., Cavalcante, L.S.; Anatase TiO<sub>2</sub> Nanocrystals Anchored At Inside Of SBA-15 Mesopores And Their Optical Behavior. *Appl. Surface Sci.* **2016**, *389*, 1137–1147.
54. Sanches, S.G. Flores, J.H, da Silva, M.I.P. J.; Ti Dispersion On SBA-15 Porous Host To Enhance Photocatalytic Hydrogen Production. *Molec. Structure.* **2018**, *1170*, 9–17.
55. Chytil, S., Haugland, L., Blekkan, E.A. On The Mechanical Stability Of Mesoporous Silica SBA-15. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *111*, 134–142.

56. Tian, B.-S., Yang, C.; Temperature-Responsive Nanocomposites Based On Mesoporous SBA-15 Silica And Pnippaam: Synthesis And Characterization *J. Phys. Chem. C*. **2009**, *113*, 4925–4931.
57. Chang, C.-C., Lee, J.-F. Cheng, S.; Highly Catalytic Active Micro/Meso-Porous Ti-MCM-36 Prepared By Grafting. *J. Mater. Chem. A*. **2017**, *5*, 15676–15687.
58. Gómez-Orozco, S.Y., Huirache-Acuña, R., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Rivera-Muñoz, E.M., Lara-Romero, J., Alonso-Nuñez, G.; Characterizations And HDS Performances Of Sulfided NiMo Catalysts Supported On Mesoporous Titania-Modified SBA-15. *Catal. Today*. **2018**, *305*, 152–161.
59. Lu, J., Kosuda, K.M., Van Duyne, R.P., Stair, P.C.; Surface Acidity and Properties of TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> Catalysts Prepared by Atomic Layer Deposition: UV-visible Diffuse Reflectance, DRIFTS, and Visible Raman Spectroscopy. *Studies J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 12412–12418.
60. de Moraes, S.V.M., Passos, J.B., Schossler, P., Caramão, E.B., Moro, C.C., Costa, T.M.H., Benvenuti, E.V.; Silica-Titania Sol-Gel Hybrid Materials: Synthesis, Characterization And Potential Application In Solid Phase Extraction. *Talanta*. **2003**, *59*, 1039–1044.
61. Maroneze, C.M., Arenas, L.T., Luza, R.C.S., Benvenuti, E.V., Landers, R., Gushikem, Y. Meldola Blue Immobilized On A New SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>/Graphite Composite For Electrocatalytic Oxidation Of NADH. *Electrochim. Acta*. **2008**, *53*, 4167–4175.
62. Scotti, R., Lima, E.C., Benvenuti, E.V., Piatnicki, C.M.S., Dias, S.L.P., Gushikem, Y., Kubota, L.T.; Azul De Metileno Imobilizado Na Celulose/TiO<sub>2</sub> e SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>: Propriedades Eletroquímicas E Planejamento Fatorial. *Quim. Nova*. **2006**, *29*, 208–212.
63. Landmann, M., Rauls, E., Schmidt, W.G.; The Electronic Structure And Optical Response Of Rutile, Anatase And Brookite TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Condens. Matter*. **2012**, *24*, 195503-195509.
64. Yuan, S. Hu, S.; Characterization And Electrochemical Studies Of Nafion/Nano-TiO<sub>2</sub> Film Modified Electrodes. *Electrochim. Acta*. **2004**, *49*, 4287–4293.
65. Ziolk, M., Sobczak, I.; The role of niobium component in heterogeneous catalysts *Catal. Today*. **2016**, *285*, 211-225.
66. García-Sancho, C., Saboya, R.M.A., Cecilia, J.A., Sales, A.V., Luna, F.M.T., Rodríguez-Castellón, E. C., Cavalcante Jr., L.; Influence Of Pore Size And Loading For Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15 Catalysts On Synthetic Ester Production From Free Fatty Acids Of Castor Oil. *Mol. Catal*. **2017**, *436*, 267–275.

67. Silva, A., Wilson, K., Lee, A.F., dos Santos, V.C., Bacilla, A.C.C., Mantovani, K.M. Nakagaki, S.; Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SBA-15 Catalyzed Propanoic Acid Esterification. *App. Catal. B: Environ.* **2017**, *205*, 498–504.
68. García-Sancho, C. Moreno-Tost, R., Mérida-Robles, J.M., Santamaría-González, J., Jiménez-López, A., Maireles-Torres, P.; Niobium-Containing MCM-41 Silica Catalysts For Biodiesel Production. *App. Catal. B: Environ.* **2011**, *108*, 161–167.
69. Pessoa, C.A., Gushikem, Y.; Cobalt(II) Metallated Hematoporphyrin IX And Protoporphyrin IX Immobilized On Niobium(V) Oxide Grafted On A Silica Gel Surface:Electrochemical Studies. *J Electroanal Chem.* **1999**, *477*, 158–163.
70. Mahajan, P.G., Dige, N.C. Vanjare, B.D., Eo, S.-H., Seo, S.-Y., Kim, S.J., S-K. Hong, S-K. Choi, C.-S. , Lee, K.H. A Potential Mediator For Photodynamic Therapy Based On Silver Nanoparticles Functionalized With Porphyrin. *J Photochem Photobiol A Chem.* **2019**, *377*, 26-35.
71. Antonangelo, A.R., Bezzu, C.G., Mughal, S.S., Malewschik, T., McKeown, N.B., Nakagaki, S.; A Porphyrin-Based Microporous Network Polymer That Acts As An Efficient Catalyst For Cyclooctene And Cyclohexane Oxidation Under Mild Conditions. *Catal. Commun.* **2017**, *99*, 100-104.
72. Magna, G. Zor, S.D., Catini, A., Capuano, R. Basoli, F., Martinelli, E., Paolesse, R., Di Natale, C.; Surface Arrangement Dependent Selectivity Of Porphyrins Gas Sensors. *Sens. Actuators.* **2017**, *251*, 524-532.
73. Lee, H., Hong, K.-I., Jang, W.-D.; Design and applications of molecular probes containing porphyrin derivatives. *Coord. Chem. Rev.* **2018**, *354*, 46–73.
74. Ribeiro, E.S., Dias, S.L.P., Gushikem, Y., Kubota, L. T.; Cobalt (II) Porphyrin Complex Immobilized On The Binary Oxide SiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Electrochemical Properties And Dissolved Oxygen Reduction Study. *Electrochim. Acta.* **2004**, *49*, 829–834.
75. Reeves, D.S., Wilkinson, P.J.; The Pharmacokinetics of Trimethoprim and Trimethoprim/Sulphonamide Combinations, Including Penetration into Body Tissues. *Infection.* **1979**, *7*, S330–S341.
76. Naik, P.N. Nandibewoor, S.T. Chimatadarn, S. A.; Non-Covalent Binding Analysis Of Sulfamethoxazole To Human Serum Albumin : Fluorescence Spectroscopy,UV–Vis, FT-IR, Voltammetric And Molecular modeling. *J. Pharm. Anal.* **2015**, *5(3)*, 143–152.
77. Adegoke, O.A., Babalola, C.P., Kotila, O.A. Obuebhor, O.; Simultaneous Spectrophotometric Determination Of Trimethoprim And Sulphamethoxazole Following

Charge-Transfer Complexation With Chloranilic Acid. *Arab J Chem.* **2017**, *10*, S3848–S3860.

78. Liu, L., Wan, Q., Xu, X., Duan, S., Yang, C.; Combination Of Micelle Collapse And Field-Amplified Sample Stacking In Capillary Electrophoresis For Determination Of Trimethoprim And Sulfamethoxazole In Animal-Originated Foodstuffs. *Food Chem.* **2017**, *219*, 7-12.

79. Liu, Z., Yu, W., Zhang, H., Gu, F., Jin, X.; Salting-Out Homogenous Extraction Followed By Ionic Liquid/Ionic Liquid Liquid–Liquid Micro-Extraction For Determination Of Sulfonamides In Blood By High Performance Liquid Chromatography. *Talanta.* **2016**, *161*, 748-754.

80. Alizadeh, T., Nayeri, S.; Graphite/Ag/Agcl Nanocomposite As A New And Highly Efficient Electrocatalyst For Selective Electrooxidation Of Oxalic Acid And Its Assay In Real Samples. *Mater. Sci. Eng. C.* **2019**, *100*, 826-836.

81. Wu, F. W. He, Z. K., Luo, Q. Y., Zeng, Y. E.; HPLC Determination Of Oxalic Acid Using Tris (1,10-Phenanthroline)Ruthenium(II) Chemiluminescence-Application To The Analysis Of Spinach, *Food Chem.* **1999**, *65*, 543–546.

82. Ensafi, A. A., Kazemzadeh, A., Flow, F.J.; Injection Spectrophotometric Determination Of Ultra-Trace Amounts Of Oxalic Acid *Anal. Chem.* **2000**, *367*, 590–592.

83. Perez, E. F., De Oliveira Neto, G., Kubota, L. T.; Bi-Enzymatic Amperometric Biosensor For Oxalate, *Sens. Actuators B.* **2001**, *72*, 80–85.

84. Raoof, J.B., Chekin, F., Ehsani, V.; Palladium-Doped Mesoporous Silica SBA-15 Modifiedin Carbon-Paste Electrode As A Sensitive Voltammetric Sensorfor Detection Of Oxalic Acid. *Sens. Actuators B.* **2015**, *207*, 291–296.

85. Zheng, Y., Yang, C., Pu, W., Zhang J.; Determination of oxalic acid in spinach with carbon nanotubes-modified electrode. *Food Chem.* **2009**, *114*, 1523–1528.

86. Long, Q., Fang, A. Wen, Y., Li, Zhang, Y., Yao, S.; Rapid andhighly-sensitive uric acid sensing based on enzymatic catalysis-induced upconversio inner filter effect. *Biosens Bioelectron.* **2016**, *86*, 109–114.

87. Omar, M.N. ASalleh, .B Lim, H.N., Tajudin, A.A.; Electrochemical detection of uric acid via uricase-immobilized graphene oxide. *Anal. Biochem.* **2016**, *509*, 135-141.

88. Khajehsharifi, H., Pourbasheer, E., Tavallali, H., Sarvi, S., Sadeghi, M.; The Comparison Of Partial Least Squares And Principal Component Regression In

Simultaneous Spectrophotometric Determination Of Ascorbic Acid, Dopamine And Uric Acid In Real Samples. *Arab. J. Chem.* **2017**, *10*, S3451–S3458.

89. Azmi, E.N., Ramli, N.I., Abdullah, J., Hamid, M.A., Sidek, H., Rahman, A., Ariffin, N., Yusof, N.A.; A Simple And Sensitive Fluorescence Based Biosensor For The Determination Of Uric Acid Using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Sensitive Quantum Dots/Dual Enzymes. *Biosens. Bioelectron.* **2015**, *67*, 129–133.

90. Li, X.L., Li, G., Jiang, Y.Z., Kang, D., Jin, C.H., Shi, Q., Jin, T., Inoue, K., Todoroki, K., Toyo'oka, T., Min J.Z. Human nails metabolite analysis: A rapid and simple method for quantification of uric acid in human fingernail by high-performance liquid chromatography with UV-detection. *J. Chromatogr. B.* **2015**, *1002*, 394-398.

91. Pormsila, W., Krahenbuhl, S., Hauser, P.C.; Capillary electrophoresis with contactless conductivity detection for uric acid determination in biological fluids. *Anal. Chim Acta.* **2009**, *636*, 224–228.

92. Falk, J.E.; Porphyrins and metalloporphyrins: their general, physical and coordination chemistry, and laboratory methods Amsterdam; New York : Elsevier Pub. Co., **1964**.

93. Zahavy, E.; Willner, I.; Photoinduced Electron Transfer in Eosin-Modified Co(II)-Protoporphyrin IX Reconstituted Myoglobin and  $\alpha$ - or  $\beta$ -Hemoglobin Subunits: Photocatalytic Transformations by the Reconstituted Photoenzymes. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12499.

94. Pasqua, L. Update on Silica- based Mesoporous Materials for Biomedical Application. . 1a ed., p.1–168, **2011**.

95. Webb, P.A.; Orr, C.; Camp, R.W.; Olivier, J.P.; Yunes, Y.S.; Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics, Norcross, EUA **1997**.

96. Wendlant, W. W. M.; Hecht, H. G. Reflectance Spectroscopy - Chemical Analysis; Interscience Publishers (John Wiley & Sons): New York, **1966**.

97. Farghaly, O.A.; Abdel Hameed, R.S.; Abd-Alhakeem, H.; Abu-Nawwas; Analytical Application Using Modern Electrochemical Techniques. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 3287.

98. Gomaa, E.A.; Negm, A.; Reham, M.; Abu-Qarn; Cyclic voltammetry study of the electrochemical behavior of vanadyl sulfate in absence and presence of antibiotic. *Measurement.* **2018**, *125*, 645.

99. Fonseca, I.; Proença, L.; Capelo, S.; A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caraterização de processos de corrosão. *Corros. Prot. Mater.*, **2015**, *34*, 12.

100. Kimmel, D.W., LeBlanc, G., Meschievitz, M.E., Cliffel, D.E.; Electrochemical Sensors and Biosensors. *Anal. Chem.* **2012**, 84, 685–707.
101. Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A.; Eletroquímica Princípios, Métodos e Aplicações. Almeida: Coimbra, **1996**.
102. Baio, J. A. F.; Ramos, L. F.; Cavalheiro, E. T. G.; Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas. *Quim. Nova.* **2014**, 37, 1078.
103. Sing KSW, Everett DH, Haul RAW, Moscou L, Pierotti RA, Rouquérol J, et al. Reporting physisorption data for gas/solid systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure & Appl Chem.* **1985**, 57, 603.
104. Arenas, L.T., Simm, C.W., Gushikem, Y., Dias, S.L.P., Moro, C.C., Costa, T.M.H., Benvenuti, E.V.; Synthesis of sílica xerogels with high surface área using acetic acid as catalyst. *J. Braz. Chem. Soc.* **2007**, 18(5), 886.
105. Zhang, H.X., Cao, A.M., Hu, J.S., Wan, L.J., Lee, S.T.; Electrochemical Sensor for Detecting Ultratrace Nitroaromatic Compounds Using Mesoporous SiO<sub>2</sub>-Modified Electrode. *Anal Methods.* **2006**, 78 (6), 1967.
106. Liu, Y., K., Yan, Wang, B., Yang, C., Zhang, J.; An electrochemical sensor for p-aminophenol based on the mesoporous silica modified carbon paste electrode *J. Electrochem. Soc.* **2017** 164(14), B776.
107. Wang, F., Yang, J., Wu, K.; Mesoporous silica-based electrochemical sensor for sensitive determination of environmental hormone bisphenol A. *Analytica Chimica Acta.* **2009**, 638, 23.
108. Semaan, F. S.; Pinto, E. M.; Cavalheiro, E. T. G.; Christopher, M. A.; Brett, C. M. A. A graphite-polyurethane composite electrode for the analysis of furosemide. *Electroanalysis.* **2008**, 20, 2287–2293.
109. Currie, L.A.; Nomenclature In Evaluation Of Analytical Methods Including Detection And Quantification Capabilities. *Pure Appl. Chem.* 67, **1995**.
110. Shabani-Nooshabadi, M., Roostae, M.; Modification of carbon paste electrode with NiO/graphene oxide nanocomposite and ionic liquids for fabrication of high sensitive voltammetric sensor on sulfamethoxazole analysis. *J. Mol. Liq.* **2016**, 220, 329.
111. Turco, A., Corvaglia, S., Mazzotta, E., Pompab, P.P. Malitesta, C.; Preparation and characterization of molecularly imprinted mussel inspired film as antifouling and selective layer for electrochemical detection of sulfamethoxazole. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, 255, 3374.
112. Arvand, M., Ansari, R., Heydari, L. Electrocatalytic oxidation and differential pulse

- voltammetric determination of sulfamethoxazole using carbon nanotube paste electrode. *Mater. Sci. Eng. C*. **2011**, *31*, 1819.
113. Zhao, Y., Yuan, F., Quan, X., Yu, H., Chen, S., Zhao, H., Liu, Z., Hilal, N.; An electrochemical sensor for selective determination of sulfamethoxazole in surface water using a molecularly imprinted polymer modified BDD electrode. *Anal Methods*. **2015**, *7*, 2693.
114. Meshki, M., Behpour, M., Masoum, S.; Application of Fe doped ZnO nanorods-based modified sensor for determination of sulfamethoxazole and sulfamethizole using chemometric methods in voltammetric studies. *J. Electroanal. Chem.* **2015**, *740*. 1.
115. Calaça, G.N., Pessoa, C.A., Wohnrath, K., Nagata, N.; Simultaneous determination of sulfamethoxazole and trimethoprim in pharmaceutical formulations by square wave voltammetry. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*. **2014**, *6(9)*, 438.
116. Román, L. D. T., Lomillo, M.A.A., Renedo, O.D., Martínez, M.J.A.; Tyrosinase based biosensor for the electrochemical determination of sulfamethoxazole. *Sens. Actuators B Chem.* **2016**, *227*, 48.
117. Issac, Sindhuand; K. Girish Kumar; Voltammetric determination of sulfamethoxazole at a multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon sensor and its application studies. *Drug Test Anal.* **2009**, *1(7)*, 350.
118. Sanchez, E., Lopez, T., Gomez, R., Bokhimi, M J. Effect of sulfation on the photoactivity of TiO<sub>2</sub> sol-gel derived catalysts. *Solid State Chem.* **1996**, *122*, 309.
119. Galarneau, A.; Cambon, H.; Renzo, F. D.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F.; Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silicas as a function of the temperature of synthesis. *New J. Chem.* **2003** *27*, 73–79.
120. Groen, J.C., Peffer, L.A.A., Pérez-Ramirez, J.; Pore Size Determination In Modified Micro- And Mesoporous Materials. Pitfalls And Limitations In Gas Adsorption Data Analysis. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2003**, *60*, 1–17.
121. Van der Voort, P., Ravikovitch, P.I., de Jong, K.P., Neimark, A.V., Janssen, A.H., Benjelloun, M., Van Bavel, E., Cool, P.; Weckhuysen, B.M., Vansant, E.F., Plugged Hexagonal Templated Silica: A Unique Micro- And Mesoporous Composite Material With Internal Silica Nanocapsules *Chem. Comm.* **2002**, 1010–1011.
122. Thielemann, J.P., Girgsdies, F., Schlögl, R., Hess, C., Pore Structure And Surface Area Of Silica SBA-15: Influence Of Washing And Scale-Up. *J. Nanotechnol.* **2011**, *2*, 110–118.

123. Walcarius, A. Mesoporous Materials-Based Electrochemical Sensors. *Electroanal.* **2015**, *27*, 1303–1340.
124. Chen, C., Chen, Y.-C., Hong, Y.-T. Lee, T.-W. Huang, J.-F.; Facile Fabrication of Ascorbic Acid Reduced Graphene Oxide-Modified Electrodes toward Electroanalytical Determination of Sulfamethoxazole in Aqueous Environments. *Chem. Engineer. J.* **2018**, *352*, 188–197.
125. Yari, A., Shams, A.; Silver-Filled MWCNT Nanocomposite As a Sensing Element for Voltammetric Determination of Sulfamethoxazole. *Anal. Chim. Acta.* **2018**, *1039*, 51–58.
126. Rajith, L., Kumar, K.G., Electroanalysis of Trimethoprim on Metalloporphyrin Incorporated Glassy Carbon Electrode. *Drug Test. Analysis.* **2010**, *2*, 436–441.
127. Sgobbi, L.F., Razzino, C.A., Machado, S.A.S.; A Disposable Electrochemical Sensor For Simultaneous Detection Of Sulfamethoxazole And Trimethoprim Antibiotics In Urine Based On Multiwalled Nanotubes Decorated With Prussian Blue Nanocubes Modified Screen-Printed Electrode. *Electrochim. Acta* *191* (2016) 1010–1017.
128. Golinelli, D.L.C., Machado, S.A.S., Cesarino, I., Synthesis of Silver Nanoparticle-Graphene Composites for Electroanalysis Applications using Chemical and Electrochemical Methods. *Electroanal.* **2017**, *29*, 1014–1021.
129. Lucho, A.M.S., Oliveira, E.C., Pastore, H.O., Gushikem, Y.; 3-N-Propylpyridinium Chloride Silsesquioxane Polymer Film-Coated Aluminumphosphate And Adsorption Of Cobalt(II)Tetrasulphophthalocyanine: An Electrocatalytic Oxidation Study Of Oxalic Acid. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *573*, 55–60.
130. Zhou, Y., Tang, W., Wang, J., Zhang, G., Chai, S., Zhang L., Liu, T; Selective Determination Of Dopamine And Uric Acid Using Electrochemical Sensor Based On Poly(Alizarin Yellow R) Film-Modified Electrode. *Anal. Methods*, **2014**, *6*, 3474–3481.
131. Manea, F. Radovan, C., Corb, I., Pop, A., Burtica, G., Malchev, P., Picken, S., Schoonman, J.; Electrochemical Oxidation and Determination of Oxalic Acid at an Exfoliated Graphite-Polystyrene Composite Electrode. *Sensors* **2007**, *7*, 615–627.
132. Fakhari, A.R., Rafiee, B., Ahmar, H., Bagheri, A.; Electrocatalytic Determination Of Oxalic Acid By TiO<sub>2</sub> Nanoparticles/Multiwalled Carbon Nanotubes Modified Electrode. *Anal. Methods*, **2012**, *4*, 3314–3319.
133. Liu, Y., Huang, J., Wang, D., Hou, H., You, T.; Electrochemical Determination Of Oxalic Acid Using Palladium Nanoparticle-loaded Carbon Nanofiber Modified Electrode. *Anal. Methods*, **2010**, *2*, 855–859.

134. Arguello, J., Magossoa, H.A., Ramosa, R.R., Canevari, T.C, Landers, R., Pimentel, V.L., Gushikem, Y.; Structural And Electrochemical Characterization Of a Cobalt Phthalocyanine Bulk-Modified SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> Carbon Ceramic Electrode. *Electrochim Acta*. **2009**, *54*(7), 1948-1953.
135. Rahim, A., Barros, S.B.A., Arenas, L.T., Gushikem, Y.; In Situ Immobilization Of Cobalt Phthalocyanine On The Mesoporous Carbono Ceramic SiO<sub>2</sub>/C Prepared By The Sol–Gel Process. Evaluation As An Electrochemical Sensor For Oxalic Acid. *Electrochim Acta*. **2011**, *56*, 1256-1261.
136. dos Santos, P.L., Katic, V., Toledo, K.C.F., Bonacin, J.A.; Photochemical One-Pot Synthesis Of Reduced Graphene Oxide/Prussian Blue Nanocomposite For Simultaneous Electrochemical Detection Of Ascorbic Acid, Dopamine, And Uric Acid. *Sens. Actuators B*. **2018**, *255*, 2437–2447.
137. Immanuel, S., Aparna, T.K., Sivasubramanian, R.; A Facile Preparation Of Au-Sio<sub>2</sub> Nanocomposite For Simultaneous Electrochemical Detection Of Dopamine And Uric Acid. *Surf Interface* **2019**, *14*, 82–91.
138. Zhang, X., Zhang, Y.-C., Ma, L.-X.; One-Pot Facile Fabrication Of Graphene-Zinc Oxide Composite And Itsenhanced Sensitivity For Simultaneous Electrochemical Detection Ofascorbic Acid, Dopamine And Uric Acid. *Sens. Actuators B*. **2016**, *227*, 488-496.
139. Aparna, T.K., Sivasubramanian, R., Dar, M.A.; One-Pot Synthesis Of Au-Cu<sub>2</sub>O/Rgo Nanocomposite Based Electrochemical Sensor For Selective And Simultaneous Detection Of Dopamine And Uric Acid. *J. Alloys Compd*. **2018**, *741*, 1130-1141.
140. Manivel, P., Dhakshnamoorthy, M., Balamurugan, A., Ponpandian, N., Mangalaraja D., Viswanathan, C.; Conducting Polyaniline-Graphene Oxide Fibrous Nanocomposites: Preparation, Characterization And Simultaneous Electrochemical Detection Of Ascorbic Acid, Dopamine And Uric Acid. *RSC Advances*, **2013**, *3*, 14428–14437.
141. Rahman, M.M., Lopa, N.S., Ju, M.J., Lee, J.-J.; Highly Sensitive And Simultaneous Detection Of Dopamine And Uric Acid At Graphene Nanoplatelet-Modified Fluorine-Doped Tin Oxide Electrode In The Presence Of Ascorbic Acid. *J. Electroanal. Chem*. **2017**, *792*, 54–60.
142. Liu, L., Liu, L., Wang, Y., Ye, B.-C.; A Novel Electrochemical Sensor Based On Bimetallic Metal–Organic Framework-Derived Porous Carbon For Detection Of Uric Acid. *Talanta*. **2019**, *199*, 478–484.