



DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS HÍBRIDOS

Fernanda Reis Veregue (PIBIC/CNPq/Uem), Andrelson Wellington Rinaldi (Orientador), e-mail: andrelsonrinaldi@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Departamento de Química/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra – Química.

Palavras-chave: Metal-organic framework, bisfenol A, sensor.

Resumo:

O composto metal-organic framework (MOF) contendo óxido de alumínio e nanopartículas de ouro (NpAu) foram sintetizadas, caracterizadas e utilizadas na fabricação de um sensor para detecção de bisfenol A. Estes materiais foram caracterizados por FT-IR (Infravermelho por transformada de Fourier) e DRX (Difração de raios X), confirmando que o material é realmente um material híbrido. A influência do óxido de alumínio e das nanopartículas de ouro foram analisados por voltametria cíclica.

Introdução

Bisfenol A (4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano) é usado na síntese de policarbonatos, resinas epóxi e papel termal. (HOESKSTRA, 2013) Comumente, aparece em vários produtos como encanamento, equipamentos eletrônicos, papel e brinquedos. O bisfenol A pode interferir na função da tireóide, sistema nervoso central, glândulas endócrinas do pâncreas, sistema imunológico e sistema reprodutivo. (ROCHESTER, 2013) Diante do exposto acima é de extrema importância desenvolver um método eficiente para detecção do bisfenol A em água. Já que este possui grupos ativos eletroquímicos endógenos hidroxilo fenólico (HUANG, 2005), é possível detectá-lo utilizando técnicas voltamétricas.

Nesse documento tem-se como objetivo explorar as aplicações de um material que vêm ganhando muita atenção ultimamente, metal-organic framework (MOF), para promover detecção do BFA. MOF é uma nova classe de materiais híbridos porosos cristalinos inorgânicos-orgânicos com íons de metais como conectores e ligantes orgânicos como ligantes.

MOFs têm atraído bastante atenção por conta de sua alta área de superfície, tamanho de poros modificáveis e propriedades de superfície interna ajustável. (HUANG, 2005) Aproveitando essa propriedade do material, a HKUST-1 (Cu-MOF) foi funcionalizada com Al_2O_3 -APTES e Al_2O_3 -APTES juntamente com nanopartículas de ouro.



Materiais e métodos

Bisfenol A (*4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano*) 97%, Cloreto de potássio, óxido de alumínio (nanopó), 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, nitrato de cobre (II), Álcool etílico 99,5%, Dimetilformamida, diclorometano P.A. – Anidrol, cloreto de ouro (III) 99,99% - Aldrich, ácido fosfórico 85%.

Primeiramente, realizou-se a funcionalização do óxido de alumínio com APTES, para isso foi utilizado 4 g de óxido de alumínio (nanopó) e 4 mL de 3-aminopropiltrietoxissilano (APTES), estes adicionados em 140 mL de tolueno à 120°C durante 24 horas, sob superfície inerte. Centrifugou-se essa solução à 4500 rpm por 30 minutos, após isso foi lavada com etanol e colocada em uma estufa por 22 horas à 80°C.

Para a síntese de HKUST-1 foi utilizado 2 g de ácido trimésico, 4 g de nitrato de cobre (II) em uma solução 1:1 de dimetilformamida, álcool etílico e água Milli-Q em 100 mL. Aqueceu-se por 20 horas à 85°C. O composto resultante foi lavado com DMF, filtrado e seco na estufa à 90°C por 12 horas. O processo de ativação foi feito com diclorometano durante três dias.

MOF/Al₂O₃-APTES, é sintetizado da mesma maneira que a HKUST-1 (mesmo procedimento, temperatura, tempo e ativação), a diferença é que há a adição de 0,4 g de óxido de alumínio funcionalizado juntamente com os reagentes (ácido trimésico e nitrato de cobre (II)).

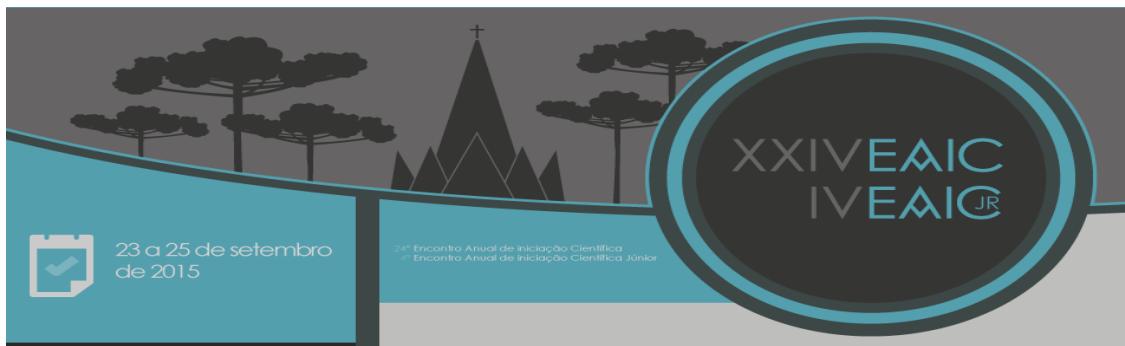
Na síntese de MOF/Al₂O₃@NpAu é adicionado 0,1 g de HKUST-1 (já ativada) em 25 mL de etanol à 50°C pré-aquecido. Após 10 minutos agitando, adicionou-se 30 uL de cloreto de ouro (III). Depois de 2 horas adicionou-se 2,5 mL de ácido ascórbico 1%. O aquecimento com agitação permaneceu por 22 horas. A solução foi lavada com álcool etílico, e deixava na estufa por 20 horas à 110°C.

O eletrodo foi preparado misturando 0,1 g de grafite em pó com 0,01 de HKUST-1 e quatro gotas de óleo mineral. A pasta foi inserida na cavidade do eletrodo de trabalho e a superfície polida utilizando uma folha de papel lisa. Os outros materiais funcionalizados foram preparados da mesma maneira.

Na técnica de voltametria cíclica foi utilizado potencial de -0,2 a 0,8 V, com uma velocidade de varredura 20 mV, a solução tampão utilizada foi de fosfato em pH 7,0. Na técnica de diferencial de pulso voltamétrico, o potencial aplicado foi 0,2 a 0,8 V, com velocidade de varredura 100 mV.

Resultados e Discussão

O pico observado no espectro de FT-IR Fig 1 (A) em 1645, 1445 e 1373 cm⁻¹ estão relacionado ao alongamento e o alongamento simétrico do



grupo dos carboxilatos ($C=O$) e isso pode ser atribuído a HKUST-1 indicando que o composto tem estrutura semelhante à HKUST-1. O DRX Fig. 1 (B) mostra e confirma os principais picos da HKUST-1, além de demonstrar os picos do padrão de difração do ouro em 38.22, 44.34, 64.52 e 77.70 2 teta graus.

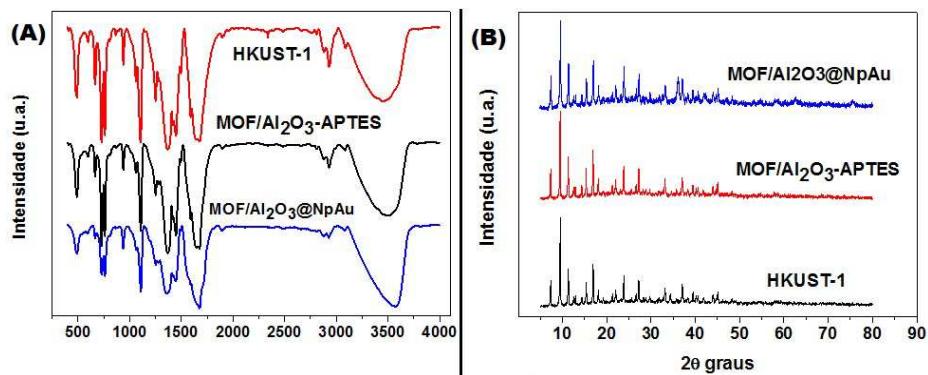


Figura 1 - (A) FT-IR e (B) espectro de DRX da HKUST-1 e de suas funcionalizações.

O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica, realizando-se uma comparação entre os materiais a fim de observar aquele com melhor resposta em solução tampão de fosfato em pH 7, 0,1 mol/L KCl e 1 mM bisfenol A, velocidade de varredura 20 mV/s. Fig. 2 (A) e (B).

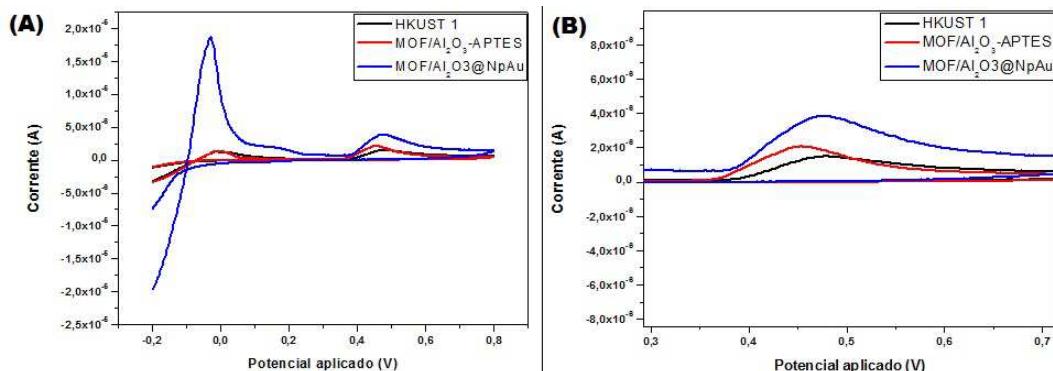


Figura 2 – (A) Voltametria cíclica dos sensores HKUST-1, MOF/Al₂O₃-APTES e MOF/Al₂O₃@NpAu, velocidade de varredura 20 mV e 1 mM de bisfenol A em solução tampão PBS pH 7,0. (B) Ampliação do gráfico da figura A.

Um estudo de variação de concentração foi realizado utilizando a técnica de diferencial de pulso voltamétrico (DPV), esta foi variada de $3 \cdot 10^{-4}$ M até $1 \cdot 10^{-6}$ M. Teve-se como resultado o potencial de detecção do nosso sensor utilizando o composto MOF/Al₂O₃@NpAu. As condições aplicadas foram: Potencial aplicado de 0,2 a 1,0 V, velocidade de varredura 50 mV, duração de pulso de 10 ms, Fig 3.

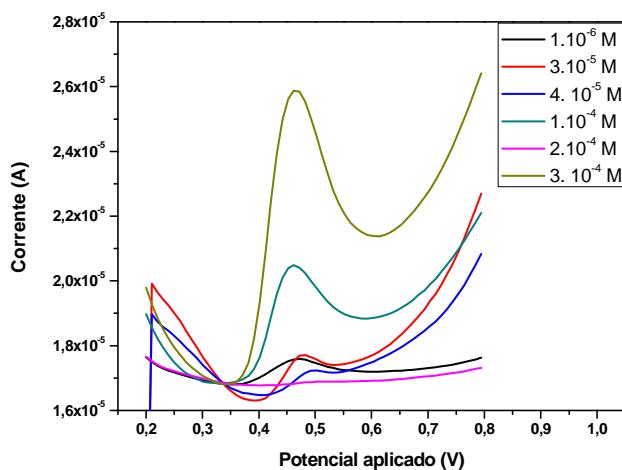


Figura 3 – Diferencial de pulso voltamétrico no sensor de MOF/Al₂O₃@NpAu, variando concentrações de 1.10⁻⁶ M a 3.10⁻⁴ M

Conclusão

Nesse trabalho, foi preparado com sucesso um material utilizando metal-organic framework aplicado para a detecção de bisfenol A, este apresentando um potencial de oxidação em 0,45 V, assim como esperado. Foi demonstrado que o óxido de alumínio juntamente com o ouro promoveu um aumento na resposta eletroquímica para a determinação desse composto.

Agradecimentos

Agradeço a CNPQ, CAPES e ao Laboratório LMSEN.

Referências

- HOESKSTRA, E. J., SIMONEAU, C. Release of bisphenol A from polycarbonate: a review. **Critical reviews in food science and nutrition** . v. 53, n. 4, p. 386-402, 2013.
- HUANG, W. Voltammetric determination of Bisphenol A using a carbon paste electrode based on the enhancement effect of CTAB. **Bull. Korean Chem. Soc.** v. 26, n. 10, p.1560-1564, 2005.
- ROCHESTER, J. Bisphenol A and human health: a review of the literature. **Reproductive Toxicology**. v. 42, p. 132-155, 2013.