



DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS HÍBRIDOS PARA APLICAÇÃO EM SENSORES ELETROQUÍMICOS.

Fernanda Reis Veregue (PIBIC/CNPq/UEM), Andrelson Wellington Rinaldi (Orientador), e-mail: andrelsonrinaldi@gmail.com
Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra/Química

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

Resumo:

Estruturas metal orgânicas (MOF's) são um dos materiais mais promissores da atualidade, pois apresentam grande potencial científico e tecnológico, que podem ser explorados nas mais diversas áreas da ciência. Estas aplicações se devem principalmente ao fato de serem materiais com elevada área específica, altamente organizados nos retículos cristalinos e com poros que podem ser preparados com tamanho pré-definidos. Desta forma, a presente proposta, tem como objetivo desenvolver um compósito híbrido para ser aplicado como sensor eletroquímico baseado em MOF's e MOF's compósitos (AuMOF@composito). Explorou-se a elevada área específica do material, que teve seus poros modulados com óxido de alumínio (Al_2O_3 -APTES), e seu potencial eletroquímico amplificado com a inserção de nanopartículas de ouro na estrutura do material. O comportamento eletroquímico dos materiais foi investigado, e os compósitos empregados na confecção de sensores eletroquímicos para detectar bisfenol A.

Introdução

Metal organic framework (MOF) é uma classe de materiais híbridos porosos cristalinos inorgânicos-orgânicos com íons metálicos como conectores e espécies orgânicas como ligantes. Há uma grande atenção voltada para estes materiais atualmente, e este fato pode ser atribuído a sua elevada área específica, tamanho de poros ajustáveis e propriedades de superfície interna moduláveis, o que justifica sua aplicação nas mais diversas áreas do conhecimento.

O bisfenol A (BPA) é um dos constituintes de diversos plásticos utilizados nos tempos atuais, porém, é uma espécie comprovada cientificamente como sendo um disruptor endócrino, e esta espécie pode ser facilmente





encontrada em águas de rios e lagos. O BPA pode ser oriundo da exposição de alguns recipientes plásticos ao efeito microondas, aquecimento, ou mesmo pela degradação de polímeros, cuja espécie contenha em sua composição ou como produto da degradação o BPA. Sabendo da elevada toxicidade e da alta capacidade carcinogênica do BPA, pois atua diretamente no sistema endócrino dos seres humanos e animais, sendo responsável como progenitor de câncer de próstata e neoplasia prostática. Desta forma, existe a necessidade de produzir alternativas para promover a detecção de BPA, através de métodos que seja rápido e eficiente. Para tanto, uma alternativa que pode ser explorada para esta finalidade são as técnicas eletroquímicas. Pois, sensores eletroquímicos podem ser vastamente explorados para tal finalidade, pois, são medidas rápidas, com elevada confiabilidade, boa reprodutibilidade, curto tempo de resposta e baixo custo.

Materiais e métodos

BPA (4,4'-dihidroxi-2,2-difenilpropano) 97%, Cloreto de potássio, óxido de alumínio (Al_2O_3), 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), ácido benzeno-1,3,5-tricarboxílico, nitrato de cobre (II), Álcool etílico 99,5%, Dimetilformamida, diclorometano P.A., cloreto de ouro (III) 99,99%, ácido fosfórico 85%. Os reagentes utilizados foram de procedência Sigma-Aldrich e foram utilizados sem prévia purificação.

Para a funcionalização do Al_2O_3 com APTES, utilizou-se 4,0 g de Al_2O_3 e 4,0 mL de APTES, em 140 mL de tolueno a 120°C por um período de 24 horas. A solução foi centrifugada a 4500 rpm por 30 minutos, lavada com etanol e seca em estufa por 22 horas a 80°C .

Para a síntese de Hkust-1 utilizou-se 2,0 g de ácido trimésico, 4,0 g de nitrato de cobre (II) em uma solução 1:1:1 de dimetilformamida, álcool etílico e água Milli-Q. A solução permaneceu sob aquecimento por 20 horas a 85°C . O composto resultante foi lavado com DMF, filtrado e seco na estufa a 90°C por 12 horas. O processo de ativação foi feito com diclorometano durante três dias.

Hkust-1/ Al_2O_3 -APTES, foi sintetizado da mesma maneira que a Hkust-1, apenas com a adição de 0,4 g de Al_2O_3 funcionalizado.

Na síntese de Hkust-1/ Al_2O_3 @NpAu é adicionado 0,1 g de Hkust-1 (ativada) em 25,0 mL de etanol a 50°C pré-aquecido. Após 10 minutos sob agitação, adicionou-se 30 μL de cloreto de ouro (III). Após 2 horas adicionou-se 2,5 mL de ácido ascórbico 1%. A solução permaneceu sob agitação e aquecimento por 22 horas. Posteriormente, lavada com etanol e seco.





Os eletrodos foram preparados em matriz de grafite e as MOF's e MOF's compósitas utilizadas em 10% (m/m), as misturas foram homogeneizadas com álcool etílico e óleo mineral para promover a liga da pasta de carbono.

Resultados e Discussão

Após realizar um estudo sistemático envolvendo o processo de síntese dos materiais e a efetividade do processo de funcionalização, os materiais foram caracterizados. A Figura 1(A) ilustra os difratogramas de raio-X dos materiais: Hkust-1, MOF/Al₂O₃-APTES e MOF/Al₂O₃@AuNP. Os DRX apresentados confirmam a presença dos picos característicos da Hkust-1. Além disso, observa-se os picos de difração do Au em 38,22; 44,34; 64,51 e 77,70 2 (θ) graus, confirmando a inserção de nanopartículas de ouro através do método reacional empregado. A Figura 1 (B) e (C) ilustram a morfologia dos materiais MOF/Al₂O₃ e MOF/Al₂O₃@NpAu, respectivamente, observadas através de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Observa-se que tanto o óxido de alumínio quanto as nanopartículas de ouro estão arranjadas dentro do cristal do compósito. O tamanho médio das NpAu no compósito foi determinado, e seu valor foi de 22,22 ± 4.66 nm, conforme ilustra o *insert* (Figura 1(C)).

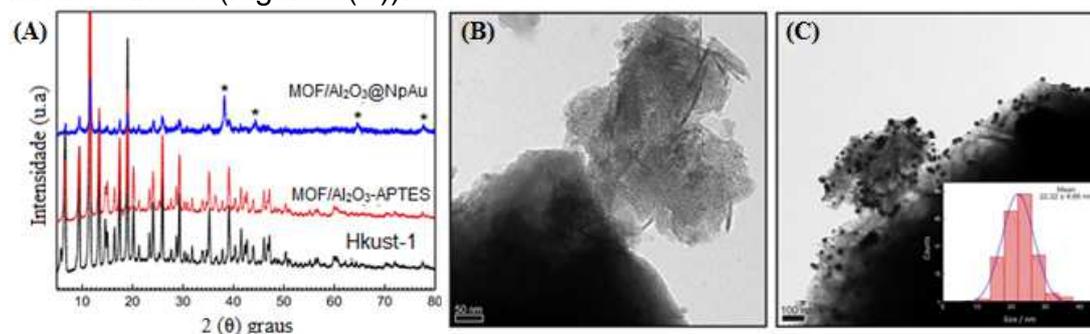


Figura 1. (A) Difratograma de Raio-X da Hkust-1, MOF/Al₂O₃-APTES e MOF/Al₂O₃@NpAu; (B) MET para MOF/Al₂O₃-APTES e para (C) MOF/Al₂O₃@AuNP.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos preparados utilizando os materiais híbridos (os compósitos) caracterizados foram estudados utilizando a técnica de voltametria cíclica, e os resultados podem ser observados na Figura 2. A Figura 2 (A) são os resultados observados para os materiais na presença de 1,0 mMolL⁻¹ de BPA, e na Figura 2 (B) resultados sem a presença do BPA. As medidas foram realizadas em solução tampão fosfato de sódio/difosfato de sódio em pH 7,0, KCl 0,1 molL⁻¹. Os dois compósitos apresentaram eletroatividade para a oxidação de BPA, este apresentou o pico de potencial anódico em ca. 450 mV. O eletrodo contendo





MOF/ Al_2O_3 @NpAu apresentou densidade de corrente de aproximadamente 2,5 vezes maior do que os outros materiais. Cumpre salientar, que este fenômeno está associado à presença de NpAu. A voltametria cíclica na faixa de 200 mV a 800 mV demonstrou que os materiais na ausência de BPA não apresentaram atividade eletroquímica nesta magnitude.

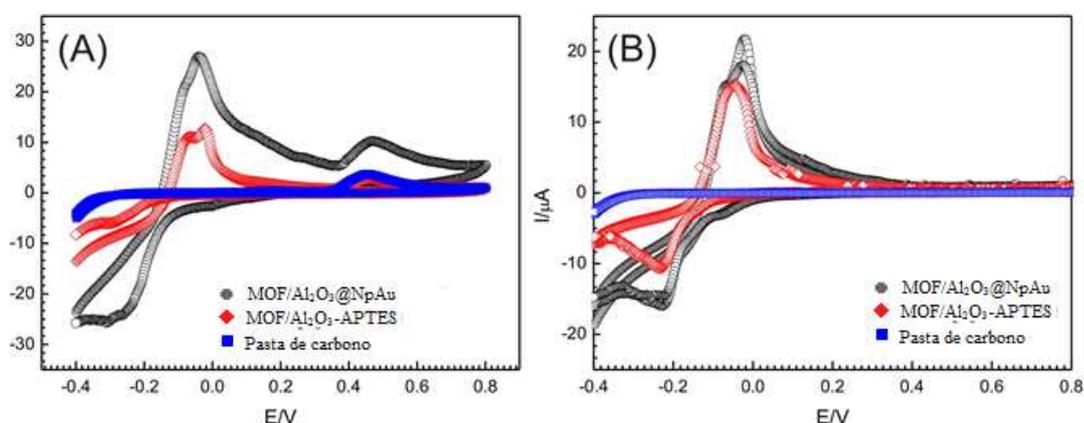


Figura 2. Comportamento eletroquímico dos eletrodos em (A) presença de BPA 1 mMolL^{-1} e (B) ausência de BPA.

Conclusões

As MOF's foram preparadas com sucesso, assim como, os compósitos híbridos, de metal organic framework, Al_2O_3 e NpAu. O material compósito apresentou um elevado potencial na detecção de BPA, mesmo em baixas concentrações, além disso, os resultados obtidos foram reprodutíveis e possuem um elevado potencial para serem empregados como sensores eletroquímicos na determinação de BPA. E digno de nota que a presença das NpAu nas MOF's apresentaram um efeito sinérgico que evidencia a resposta eletroquímica desse compósito.

Agradecimentos

A CAPES/CNPq e ao Laboratório de Química de Materiais e Sensores (LMSen).

Referências

HARFA, O., YAZAYDIN, A. De novo synthesis of a metal-organic framework material featuring ultrahigh surface area and gas storage capacities. **Nature Chemistry**, v. 2, n. 11, p. 944-948, 2010.

