

## DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM ESTRUTURAS METAL-ORGÂNICAS (MOFs)

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

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

**Ciências Exatas e da Terra/ Química**

**Palavras-chave:** Sensor eletroquímico; Disruptor endócrino; MOF.

### Resumo:

As estruturas metal orgânicas (MOF) foram utilizadas como sensores eletroquímicos para a detecção em meio aquoso de disruptores endócrinos como bisfenol A, 17- $\beta$ -estradiol e etinilestradiol. Foi possível promover a detecção de bisfenol A, sem o auxílio de surfactante, com limite de quantificação de  $1 \times 10^{-6}$  mol/L. A detecção do hormônio 17- $\beta$ -estradiol não foi possível, mesmo com a utilização de CTAB, e este se deve à baixa interação entre as MOFs e esta substância, e foi possível detectar presença de etinilestradiol, com apresentou limite de quantificação de  $6 \times 10^{-4}$  mol/L.

### Introdução

As estruturas metal orgânicas, tradução do termo inglês *metal organic frameworks (MOFs)*, são uma classe de materiais híbridos cristalinos com alta porosidade. São constituídas de uma extensa rede cristalina 3D de íons inorgânicos, ou *clusters* metálicos, conectados através de ligantes

Dentre todas as variedades de MOFs, as escolhidas para o trabalho foram: Hkust-1 e MIL-100(Fe). A Hkust-1 possui o íon cobre(II) como centro metálico e o ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico como ligante orgânico. Estas foram escolhidas por apresentarem estabilidade térmica e química, além de serem obtidas a partir de um processo sintético relativamente simples e com um curto tempo de preparo. Além disso, a MOF MIL-100(Fe) possui o ferro como íon metálico e o ácido 1,4-benzenocarboxílico como ligante orgânico. Seu destaque, em comparações à outras estruturas metal orgânicas é devido a sua alta estabilidade, mesmo após a adsorção de grande quantidade de água.

Existe uma grande preocupação entre a comunidade científica no que tange às pesquisas envolvendo o desenvolvimento de métodos e metodologias, para determinação de fármacos, pesticidas e disruptores endócrinos que são substâncias que apresentam efeito nocivo ao meio ambiente.

Disruptores endócrinos são considerados uma das maiores classes de contaminantes do meio ambiente devido à sua liberação sem tratamento

prévio. O foco será dado ao hormônio 17- $\beta$ -estradiol e etinilestradiol por conta de sua alta atividade, mesmo em baixas concentrações, podendo ser tóxico, cancerígeno, além de promover distúrbio no sistema reprodutor masculino, que por sua vez, pode ser progenitor de câncer de próstata e neoplasia prostática (LAHCEN, 2017).

## Materiais e métodos

### *Síntese de Cu MOF (HKust-1)*

Em um balão de vidro adicionou 4,0 g de nitrato de cobre(II), 2,0 g de ácido 1,3,5-benzenotricarboxílico e 100,0 mL de solvente constituído de partes iguais de DMF, Etanol 99% e água Milli-Q. A solução foi agitada vigorosamente por ca. 15 min. Após total solubilização, foi aquecido à 85°C em um sistema de refluxo por 20 h.

### *Síntese de MIL-100(Fe) (Agitação e refluxo)*

Em um béquer dissolveu 0,141 g de ácido trimésico em 3,0 mL de água Milli-Q. Em outro béquer foram dissolvidos 0,404 g de nitrato de ferro(III) em 3,0 mL de água Milli-Q. Em seguida, o conteúdo de ambos foram transferidos para um balão de fundo redondo acoplado a um sistema de refluxo (90°C/18h). O produto obtido foi um sólido que por sua vez, foi tratado com uma mistura de solventes etanol:H<sub>2</sub>O (1:1) à 70°C por 3 horas, centrifugado e seco em estufa a 0°C por 8 horas.

### *Síntese de MIL-100(Fe) (Microondas)*

Em um béquer foram dissolvidos 0,141 g de ácido trimésico em 3,0 mL de água Milli-Q. Em outro béquer dissolveu-se 0,404 g de nitrato de ferro(III) em 3,0 mL de água Milli-Q. O conteúdo de ambos transferidos para um frasco de reação e levados a um micro-ondas doméstico da marca Consul® (Modelo CMS26ABANA) e submetidos a 5 min de irradiação com potência de 800 W. O material obtidos após a reação foi um sólido que foi tratado com uma mistura de solventes etanol:H<sub>2</sub>O (1:1) à 70°C por 3 horas, centrifugado e seco em estufa a 0°C por 8 horas.

### *Preparação do eletrodo de trabalho (Pasta de carbono)*

0,090 g de grafite em pó e 0,010 g de MOF (10%w/w) foram misturadas com o auxílio de álcool etílico. A mistura foi mantida na estufa a 70°C por ca. 15 minutos. Após seco, foram adicionadas três gotas de óleo mineral. A pasta foi inserida na cavidade de uma seringa, colocando-a em contato com um fio de cobre.

## Resultados e Discussão

A detecção do disruptor endócrino, bisfenol A (BPA), foi explorada utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial, onde a janela de potencial de trabalho foi entre 0,2 V a 0,8 V, com velocidade de varredura de

10 mV/s. Preparou-se uma solução contendo  $1 \times 10^{-6}$  mol/L de BPA diluído em uma solução tampão de fosfato (pH 7,04) na presença de 0,1 mol/L de KCl. As pastas de carbono utilizadas como eletrodos de trabalho foram preparadas misturando-se a proporção de 10% (m/m) das MOFs com grafite em pó: MIL-100(Fe) (Micro-ondas) e MIL-100(Fe) (Agitação e refluxo). Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na Figura 1 A.

A partir dos resultados preliminares foi possível avaliar o comportamento de diferentes composições das pastas de carbono. 10% (m/m) de Hkust-1 e mistura de 5%(mm) de MIL-100(Fe)(Micro-ondas) e Hkust-1. Neste ensaio trabalhou-se com concentração de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L de BPA. Os resultados obtidos encontram-se ilustrados na Figura 1 B.

Pode-se observar a presença de um pico de oxidação em aproximadamente 0,48 V em ambas as Figuras 1 A e 1 B, este pico é o sinal característico do potencial de oxidação do BPA. Através dos testes preliminares, pode-se sugerir que os materiais apresentam potencial para promover a detecção do disruptor através da técnica de voltametria de pulso diferencial.

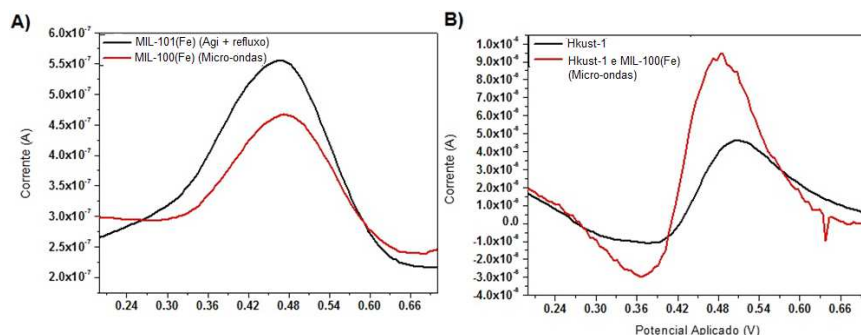


Figura 1. Voltametria de pulso diferencial para as amostras: A) pasta contendo 10% (m/m) das MOFs MIL-100(Fe), obtidas através de síntese em micro-ondas e pelos método com agitação e refluxo em solução de BPA com concentração de  $1 \times 10^{-6}$  mol/L e 0,1 mol/L de KCl. B) Pasta contendo 10% (m/m) de Hkust-1 e uma mistura de 5% de MIL-100(Fe) (Micro-ondas) e 5% de Hkust-1, medidas realizadas em solução de BPA com concentração de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L e 0,1 mol/L de KCl.

Diante dos resultados preliminares, investigou-se o potencial do material que melhor apresentou resposta frente ao BPA, neste caso, o material contendo a mistura de 5% de Hkust-1 e 5% de MIL-100(Fe) (micro-ondas), desta forma, este sensor foi utilizado na detecção do hormônio estradiol.

A técnica utilizada para promover a detecção de estradiol (E2) foi a voltametria de pulso diferencial. No referido experimento a concentração de E2 foi de  $5 \times 10^{-6}$  mol/L. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Figura 2. Observa-se um pico de oxidação em 0,32 V, porém, este potencial não é característico do estradiol, que apresenta um pico de oxidação em 0,60 V. Geralmente ao se trabalhar com estruturas metal orgânicas com diferentes íons metálicos pode haver uma pequena mudança no potencial de oxidação da substância, porém, não tão acentuada como o observado.

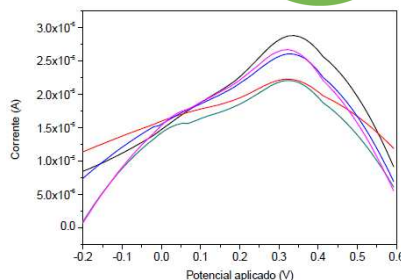


Figura 2. Voltametria de pulso diferencial realizado em solução de estradiol  $5 \times 10^{-5}$  mol/L e KCl 0,1 mol/L. Eletrodo de trabalho uma mistura de 5% de MIL-100(Fe) (micro-ondas) e 5% de Hkust-1 em pasta de carbono, contra eletrodo de platina e referência de Ag/AgCl.

Acredita-se que o surgimento do pico em 0,32 V possa ser atribuído a redução do íon  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$ , contudo, através de processos indiretos, ( $\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Cu}^{\text{I}}$ ) e ( $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^0$ ). O efeito da oxidação no estradiol proporciona a geração de elétrons que por sua vez pode acarretar a redução do cobre. Segundo a literatura (MOURA *et al*, 2014), a redução pode ocorrer em virtude da oxidação do estradiol que transfere os elétrons retirados para o cobre.

## Conclusões

O eletrodo de pasta de carbono empregada como eletrodo de trabalho que apresentou a melhor resposta foi àquela preparada com a mistura de MIL-100(Fe) e Hkust-1. Os sensores se apresentaram sensíveis ao BPA sem a presença de espécies coadjuvantes, contudo, para avaliar o comportamento dos sensores frente aos demais hormônios foi necessário trabalhar na presença de surfactante (CTAB). Cumpre salientar que o material apresenta potencial para ser empregado na manufatura de sensores de pasta de carbono, contudo, faz-se necessário aprimorar os sensores.

## Agradecimentos

A CAPES/CNPq, ao Laboratório de Química de Materiais e Sensores (LMSen), a COMCAP/UEM e ao meu orientador, Andreilson.

## Referências

- LAHCEN, A. Synthesis and electrochemical characterization of nanostructured magnetic molecularly polymers for 17- $\beta$ -Estradiol determination. **Sensors And Actuators B: Chemical**, v. 241, p.698-705, mar. 2017.
- MOURA, S. Electrochemical detection in vitro and electron transfer mechanism of testosterone using a modified electrode with a cobalt oxide film. **Sensors and Actuators B: Chemical**, São Carlos, p.469-474, 25 abr. 2014.