



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA - MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE PLATAFORMAS FUNDAMENTADAS NA
TECNOLOGIA DOS POLÍMEROS IMPRESSOS MOLECULARMENTE PARA
DETECÇÃO DE 4-NITROFENOL**

WALKER DE LIMA CORDEIRO

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS

Campus A. C. Simões
Tabuleiro dos Martins
57072-970 - Maceió - AL



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS – UFAL
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA – IQB
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
E BIOTECNOLOGIA - PPGQB**



WALKER DE LIMA CORDEIRO

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE PLATAFORMAS FUNDAMENTADAS NA
TECNOLOGIA DOS POLÍMEROS IMPRESSOS MOLECULARMENTE PARA
DETECÇÃO DE 4-NITROFENOL**

Maceió – AL

2017

WALKER DE LIMA CORDEIRO

**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE PLATAFORMAS
FUNDAMENTADS NA TECNOLOGIA DOS POLÍMEROS
IMPRESSOS MOLECULARMENTE PARA DETECÇÃO DO 4-
NITROFENOL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, como requisito parcial da obtenção do grau de mestre em Ciências.

Orientador: Prof. Dr. **Phabyanno Rodrigues Lima**

Coorientadora: Prof^a. Dr^a. **Marília Oliveira Fonseca Goulart**

Maceió-AL
2017

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central

Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

C794d Cordeiro, Walker de Lima.

Desenvolvimento e aplicação de plataformas fundamentais na tecnologia dos polímeros impressos molecularmente para detecção de 4-Nitrofenol / Walker de Lima Cordeiro. – 2017.

99 f. : il.

Orientador: Phabyanno Rodrigues Lima.

Coorientadora: Marília Oliveira Fonseca Goulart.

Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2017.

Bibliografia: f. 84-92.

1. Química analítica. 2. Sensores químicos. 3. Polímero de impressão molecular. 4. 4- Nitrofenol. I. Título.

CDU: 543.061



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone/Fax: (82) 3214-1144
email: ppgqb.ufal@gmail.com

FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da comissão julgadora da defesa de dissertação de mestrado de **WALKER DE LIMA CORDEIRO**, intitulada: “**DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÃO DE PLATAFORMAS FUNDAMENTADAS NA TECNOLOGIA DOS POLÍMEROS IMPRESSOS MOLECULARMENTE PARA DETECÇÃO DE 4-NITROFENOL**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, em 20 de junho de 2017, às 09:30h, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Phabyanno Rodrigues de Lima
Orientador (PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dra. Daniela Santos Anunciação
(PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dra. Marília Oliveira Fonseca Goulart
(PPGQB/IQB/UFAL)

Prof. Dr. Antônio Albuquerque de Souza
(IFAL)

Prof. Dra. Wilney de Jesus Rodrigues Santos
(IFAL)

*A meus queridos e amáveis amigos
que os chamo de meus pais, Samuel
Rodrigues Cordeiro e Ivone de Lima Cordeiro,
por em nenhum momento ter desistido da
ádua função que cabe aos verdadeiros pais,
a função de educar.*

AGRADECIMENTOS

Não posso começar meus agradecimentos citando o nome de outra pessoa que não seja minha esposa e companheira Flávia, uma mulher que conheci há mais de 10 anos e que mudou minha vida, me ajudou nos momentos mais difíceis, me orientando e aconselhando. Tenho certeza que sozinho seria bem mais difícil. Aos professores do curso de Licenciatura em Química do Instituto Federal de Alagoas - IFAL, Jonathan, Regina, Alan John, Arlysson, Cledilma, Inês, Jesu, não escreverei o que cada um representa para mim, pois me alongaria pelas próximas páginas, vocês que abraçaram a causa da Licenciatura em Química do IFAL, meu muito obrigado, realmente vocês conseguiram ajudar a formar muito mais que profissionais da educação, contribuíram para formar cidadãos que serão orgulho desta nação. E o que falar do meu orientador e amigo Dr. Phabyanno Rodrigues Lima? Uma pessoa que de fato me guiou durante a graduação e Mestrado me ajudando tanto na vida acadêmica, quanto na vida pessoal. Lembro-me das vezes que ficamos conversando sobre meu futuro acadêmico, e das diversas vezes que pensei em desistir e ele me incentivando a continuar, apesar das adversidades. Não tenho palavras que descrevam o quão grato sou ao meu amigo e Professor Phabyanno.

Agradeço muito também à Prof. Dra. Marília Oliveira Fonseca Goulart que abriu as portas de seu laboratório e me recebeu de braços abertos, acreditando em mim sem antes mesmo me conhecer. Lembro-me quando a senhora me aconselhou após minha primeira apresentação no PPGQB, a partir daquele momento, pude perceber que a senhora desejava me auxiliar a conseguir meus objetivos. Meu muito obrigado a senhora por tudo.

Minha amiga e companheira de turma Maria Ismênia Gomes Nunes, muito mais que uma amiga de turma, foi uma concomitante com os meus objetivos e sempre esteve disposta a me ajudar. Agradeço também a todos os meus colegas de turma que me ajudaram nesta caminhada, aos amigos que são meus pais, que nunca deixaram de acreditar em seu filho. Sou o que sou devido a excelente educação que me deram. Ao grupo GPAES (Grupo de

Pesquisa em Analítica, Eletroanalítica e Desenvolvimento de Sensores Químicos) liderado pelo Prof. Dr. Phabyanno e composto por Joab, Sarah, Mayrane, Jailson, Fernando, Jéssica e Monique, meus sinceros agradecimentos pela brilhante contribuição em minha vida acadêmica. Não há palavras que definam tamanha gratidão por tudo que me aconteceu durante estes anos, tanto na minha graduação quanto no meu mestrado.

A decisão que tomei em deixar o curso de Engenharia química no quinto período na Universidade Federal de Alagoas (UFAL) para ser professor e cursar Licenciatura em Química no Instituto Federal de Alagoas, foi sem dúvida uma das decisões mais acertadas que fiz na vida. Foi a partir desta decisão de fazer parte do grupo de alunos do IFAL que tudo começou a se desenhar na minha carreira acadêmica. Em 2013 tive certeza que tomei a decisão correta, quando fui selecionado para participar do programa Ciências sem Fronteiras (CSF) e viajei para a cidade de Phoenix, no Estado do Arizona - EUA. Foi uma experiência incrível, posso dizer sem dúvida alguma, que a partir desta experiência me tornei uma pessoa melhor e sabedor que todos os obstáculos podem ser superados com perseverança, dedicação e fé. Aprendi que Deus sempre envia pessoas para nos ajudar nos momentos mais difíceis. Não citarei nomes para não ser injusto, todavia o nome do Prof. Lauro não poderá faltar aqui. Lembro-me bem que quando fui aprovado no Mestrado (estava terminando a graduação) cheguei na Coordenação de Registro acadêmicos (CRA) do IFAL e perguntei com quantos dias seria possível obter o diploma de graduação, a resposta dada pelo professor Lauro fora que seria possível obter o diploma em algumas semanas. Logo o expliquei que fui aprovado no Mestrado pela UFAL e precisava me matricular na UFAL em alguns dias. Então ele levantou a cabeça, olhou para mim e disse: “não se preocupe, eu vou lhe ajudar”. A partir deste momento senti que ele era uma destas pessoas enviadas por Deus. E assim ele fez, em horário que não era o seu, foi ao trabalho e conseguiu resolver tudo para que eu pudesse, no dia da matrícula no Mestrado, colar grau. Isso mesmo, coleí grau as 10:30h na sala da diretora da instituição, recebi minha certidão de colação de grau e me desloquei para Universidade Federal de Alagoas para fazer a matrícula chegando as 11:15h (o

prazo final era até as 13h). Isto ficou marcado em minha mente, e serei eternamente grato ao professor Lauro por isso.

Tantos foram os acontecimentos, medos, alegrias e tristezas que não há possibilidade de relatar, todavia tenho aprendido em minha vida que: Acreditar, trabalhar, confiar e contar com a ajuda de outras pessoas são requisitos para se obter sucesso nesta grande e incrível jornada chamada de vida.

RESUMO

No presente trabalho é descrito o desenvolvimento de um sensor eletroquímico altamente sensível e seletivo baseado na tecnologia dos Polímeros Impresso Molecularmente para detecção de 4-nitrofenol. Um eletrodo de carbono vítreo foi modificado com viniltrimetoxisilano (VTMS) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT). O nanocompósito de carbono introduzido aumentou a área superficial e os locais ativos para transferência de elétrons. No método sol-gel quando um silano é usado na síntese, é denominado MIS (Molecular Imprinted Silane) e NIS (non-imprinted Silane) quando o analito não está na síntese. Para a caracterização dos filmes de silanos utilizou-se a microscopia eletrônica de varredura (MEV), a análise termogravimétrica (TGA) e a espectroscopia de infravermelho por transformação de Fourier (FTIR). Este sensor apresentou o seu melhor desempenho em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, a pH 7,0. Depois de otimizado as condições operacionais, este sensor proporcionou uma faixa de resposta linear para o 4-nitrofenol de 0,1 a 100 µmol L⁻¹ e bons parâmetros como limite de detecção, quantificação e sensibilidade de 0,03 µmol L⁻¹, 0,1 µmol L⁻¹ e 1,4×10⁻² A mol L⁻¹ respectivamente. Além disso, o sensor MIS/4-nitrofenol apresentou boa estabilidade com reprodutibilidade e precisão adequadas.

Palavras-chave: Sensores químicos, 4-nitrofenol, polímero de impressão molecular.

ABSTRACT

The present work describes the development of a highly sensitive and selective molecularly imprinted electrochemical sensor for 4-nitrophenol detection. A glassy carbon electrode was modified with vinyltrimethoxysilane (VTMS) and multiwall carbon nanotubes (MWCNT). The introduced nanocomposite increased surface area and active sites for electron transfer. When the silane is used on the synthesis, it is named MIS (molecularly imprinted silane) and NIS (non-imprinted silane) when the analyte is not on the synthesis. For those silane films characterization, it was used the scanning electron microscopy (SEM), thermogravimetric analysis (TGA) and fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). This sensor showed its best performance in 0.1 mol L⁻¹ phosphate buffer solution, at pH 7.0. After optimizing the operational conditions, this sensor provided a linear response range for 4-NP from 0.1 up to 100 μmol L⁻¹ and good parameters as LOD, LOQ and sensibility, 0.03 μmol L⁻¹, 0.1 μmol L⁻¹ and 1.4×10⁻² A mol L⁻¹ respectively. Furthermore, the MIS/4-NP sensor exhibited good stability with adequate reproducibility and accuracy

Keywords: Chemical sensors, 4-nitrophenol, molecularly imprinted polymer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Publicações reportadas na literatura científica	23
Figura 2 - Partes de um Sensor Químico	24
Figura 3 - Fatores associados ao desempenho de um sensor químico....	26
Figura 4 - Princípio Geral da Impressão Molecular	28
Figura 5 - Principais monômeros funcionais ácidos.	31
Figura 6 - Principais Monômeros Funcionais básicos.....	31
Figura 7- Principais Monômeros Funcionais neutros.....	32
Figura 8 - Reagentes de ligação cruzada utilizados nas sínteses.	33
Figura 9 - Iniciador radicalar usado nas sínteses.	35
Figura 10 - MIPs pelo Método SOL-GEL.....	38
Figura 11 - Molécula do Nitrofenol.....	42
Figura 12 - Métodos eletroanalíticos	46
Figura 13 - Forma de operação de uma VPN.	47
Figura 14 - Esquema de uma VPD	48
Figura 15 – Variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica (A). Voltamograma cíclico para um sistema reversível (B).	49
Figura 16 - Potenciostato utilizado nas medidas eletroquímicas.	56
Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura da Tescan.	57
Figura 18 – Analisador termo gravimétrico (60) da Shimadzu utilizado....	58
Figura 19 - Espectrômetro FTIR IRAffinity-1 da Shimadzu.....	58
Figura 20 – Microscópio de Força Atômica SPM 9700 da Shimadzu.....	59
Figura 21 -Voltamogramas cíclicos obtidos nas 5 primeiras varreduras de potencial para um MIS-ECV/MWCNT-VTMS-4-NF antes da extração $\nu = 0,02$ Vs^{-1} . $E_{inicial} = 0,5 V$ e $E_{\lambda} = -1,0 V$ vs. Ag/AgCl, varredura no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão fosfato $0,1 mol L^{-1}$, pH 7,0.	61
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos em MIS-ECV/MWCNT-VTMS-4-NF antes da extração e ativado em solução tampão fosfato $0,1 mol L^{-1}$ pH 7,0 em diferentes velocidades de varredura ($20 a 100 mV s^{-1}$), $E_{inicial} = 0,5 V$ e $E_F = -1,0 V$ vs. Ag/AgCl, varredura no sentido catódico.....	63

Figura 23 - Dependência da corrente de pico de oxidação (I_{pox}) e redução (I_{pred}) em função da velocidade de varredura de potencial (v) em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0.	64
Figura 24 - Efeito do pH no comportamento redox. Voltamogramas cíclicos em ECV/MWCNT-VTMS-MIS-4-NF antes da extração e ativado em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $E_{inicial} = 0,5 \text{ V}$ e $E_{\lambda} = -1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, varredura no sentido catódico.....	65
Figura 25 - Potencial de pico de oxidação (E_{pox}) em função do pH do ECV/MWCNT-VTMS-MIS-4-NF antes da extração e ativado em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $E_{inicial} = 0,5 \text{ V}$ e $E_{\lambda} = -1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, varredura no sentido catódico.....	66
Figura 26 - Micrografias Eletrônicas de Varredura do polímero impresso na ausência do analito alvo (NIS) (a) 13x, (b) 237x, (c) 420x, (d) 996x, (e) 1,29 kx, (f) 2,00 kx, (g) 2,07 kx, (h) 3,45 kx.....	69
Figura 27 - Micrografias Eletrônicas de Varredura do polímero impresso antes da extração do analito alvo (MIS) (a) 13x, (b) 237x, (c) 420x, (d) 996x, (e) 1,29 kx.....	71
Figura 28 - Micrografias Eletrônicas de Varredura do polímero impresso depois da extração do analito alvo (a) 13x, (b) 237x, (c) 420x, (d) 996x, ..	72
Figura 29- Termograma do 4-nitrofenol. Condições: Taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de gás $\text{N}_{2(g)}$ de 50 mL min^{-1} de 25 a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$	74
Figura 30 – Derivada do 4-nitrofenol. Condições: Taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de gás $\text{N}_{2(g)}$ de 50 mL min^{-1} de 25 a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$	75
Figura 31- Termograma MIS e NIS. Condições: Taxa de aquecimento de 77	
Figura 32 - Derivada NIS e MIS antes e depois da extração. Condições: Taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de gás $\text{N}_{2(g)}$ de 50 mL min^{-1} de 25 a $800 \text{ }^{\circ}\text{C}$	78
Figura 33 - Espectro do FTIR do padrão 4-nitrofenol na faixa de $4.000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de KBr.....	80
Figura 34 - Espectro de infravermelho do MIS e do NIS na faixa de $4.000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ em pastilhas de KBr.....	81
Figura 35 - Imagem AFM da superfície do eletrodo modificado (A) NIS, (B) MIS.....	83

Figura 36 - Respostas de VPD do ECV (GCE), ECV/MWCNT, ECV/MWCNT/VTMS e o sensor ECV/MWCNT/VTMS/MIS-4NF. Eletrólito suporte: PBS 0,1 mol L ⁻¹ , pH7. Velocidade de varredura de potencial (ν): 0,02 V s ⁻¹	84
Figura 37 – Resposta de VPD do sensor 4-NF/MIS antes da extração e após a extração. Eletrólito suporte: 0,1 M de PBS (pH 7,0). Velocidade de varredura (ν): 0,02 V s ⁻¹	85
Figura 38 - Efeito do tempo de religamento na resposta do sensor. Eletrólito suporte: 0,15 mol L ⁻¹ de PBS, pH 7,0. Velocidade de varredura de potencial (ν): 0,02 V s ⁻¹	86
Figura 39 - Respostas de VPD do sensor MIS/MWCNT-VTMS/ECV em diversas concentrações do 4NF. Eletrólito suporte: PBS 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de potencial (ν): 0,03 V s ⁻¹	87
Figura 40 – Resposta linear do sensor MIS/MWCNT-VTMS/ECV em diversas concentrações. Eletrólito suporte: PBS 0,1 mol L ⁻¹ . Velocidade de varredura de potencial (ν): 0,03 V s ⁻¹	88

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – sensores para o 4-nitrofenol reportados na literatura.....	89
--	-----------

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1- Hidrólise dos silanos	40
Esquema 2 - Modificação do MWCNT com VTMS.	53
Esquema 3 - Preparação do Sensor	54
Esquema 4 - Extração e religamento do analito alvo.....	55
Esquema 5 – Redução do grupo nitro para hidroxilamina	62

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

4-NP	4 nitrofenol
AFM	Atomic force microscopy (microscópio de força atômica)
AIBN	Azobisisobutyronitrile (Azobisisobutironitrila)
APTES	(3-Aminopropyl) triethoxysilane (aminopropiltriétoxissilano)
APTMS	Aminopropiltrimetoxissilano
CV	cyclic voltammetry (voltametria cíclica)
DMF	Dimethylformamide (Dimetilformamida)
DSC	Differential scanning calorimetry (calorimetria exploratória diferencial)
E°	Potencial Padrão de Eletrodo;
EA	Eletrodo Auxiliar;
ECV	Eletrodo de Carbono Vítreo
EGDMA	Ethylene glycol dimethacrylate (Dimetilacrilato de etilenglicol)
E_p	Pico de potencial
E_{pox}	potencial de oxidação
E_{pred}	potencial de redução
ER	Eletrodo de Referência;
ET	Eletrodo de Trabalho
FTIR	Fourier Transform Infrared (Infravermelho com transformada de Fourier)
I_{pox}	corrente de pico de oxidação
I_{red}	corrente de pico de redução
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (União Internacional de Química Pura e Aplicada)
MEV	Microscópio eletrônico de varredra
MIP	Molecularly Imprinted Polymers (Polímeros de Impressão molecular)
MIS	Molecular Imprinted Silane (Impressão molecular de Silanos)
MTMS	Metiltrimetoxissilano (metil-trimetóxi-silano)

MWCNTs	Muti walls carbon nanotube (nanotubos de carbono de camadas múltiplas)
NIS	Non imprinted siloxane polymer (polímero de siloxano não impresso)
NTCs	Nanotubos de carbono
pH	Potencial hidrogeniônico
PTFE	Politetrafluoretileno
TEOS	Tetraethyl orthosilicate (Tetraetoxissilano)
TGA	Thermogravimetric analysis (Análise termogravimétrica)
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
VPD	Differential pulse voltammetry (voltametria de pulso diferencial)
VPN	Normal pulse voltammetry (voltametria de pulso normal)
VTMS	Vinyltrimethoxysilane (vinil-trimetóxi-silano)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	22
2.1 Sensores Químicos	22
2.2 Partes de um Sensor	24
2.3 Fatores Associados ao desempenho de um sensor químico.....	25
2.4 Polímeros impressos molecularmente	27
2.5 Princípios dos Mips	28
2.6 Monômeros Funcionais.....	30
2.7 Agente de Ligação Cruzada	32
2.8 Iniciador Radicalar	33
2.9 Solventes	35
2.10 Síntese dos polímeros.....	36
2.11 MÉTODO SOL GEL	38
2.12 NANOTUBOS DE CARBONOS	40
2.13 4- Nitrofenol.....	42
2.14 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS	44
2.14.1 Voltametria de pulso	46
2.14.2 Voltametria de pulso normal	47
2.14.3 voltametria de pulso diferencial	47
2.14.4 Voltametria cíclica (VC)	48
3. OBJETIVOS	50
3.1 Objetivo Geral	50
3.2 Objetivos Específicos.....	50
4. EXPERIMENTAL.....	51
4.1 Reagentes e Soluções.....	51
4.2 Pré-tratamento dos eletrodos de carbono vítreo (ECV)	52
4.3 Obtenção de Nanocompósito de MWCNT com VTMS e Modificação do Eletrodo de Carbono Vítreo	52
4.4 Preparação das Plataformas com Nanocompósito e Filme Siloxano Impresso Molecularmente (MIS).	53

4.5	Equipamentos	56
4.6	Medidas Eletroquímicas	56
4.7	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	57
4.8	Análise Termogravimétricas (TGA)	58
4.9	Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)	58
4.10	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	59
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	60
5.1	Caracterização Eletroquímica.....	60
5.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	67
5.3	Caracterização Termogravimétrica	73
5.4	Caracterização no FTIR	78
5.5	Microscópio de Força Atômica (AFM).....	82
5.6	Caracterização Eletroanalítica	84
6.	CONCLUSÃO	90
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91
8.	PERSPECTIVAS FUTURAS	99

1. INTRODUÇÃO

O intuito de se fazer pesquisa para que a população em geral se beneficie é um dos desafios buscados por pesquisadores de todo o mundo. Obter resultados do que se pesquisa em um laboratório e aplicá-los em prol da sociedade deve ser sempre, na medida do possível, um dos focos da pesquisa. Esta dissertação embora acadêmica, tenta de alguma forma contribuir de forma efetiva para que a sociedade em geral possa se beneficiar dos estudos realizados neste trabalho.

O ambiente de pesquisa está fortemente conectado com o ambiente social. Como tal, ele não é apenas uma parte do sistema de ciência, mas também está relacionado com o ambiente social. Tal interação resulta em uma relação estratégica que o pesquisador estabelece com o ambiente social (ZALEWSKA, 2008).

Neste sentido, no presente trabalho é descrito uma alternativa simples e inovadora no tocante a criação de um sensor químico nanoestruturado com intuito de detectar e quantificar o 4-nitrofenol em amostras ambientais. O 4-nitrofenol é uma substância tóxica, nociva que é conhecida por ser carcinogênica e mutagênica para mamíferos. É um importante intermediário químico utilizado para a produção de outros pesticidas organofosforados (ROY *et al.*, 2013). Estes compostos existem em águas residuais de petroquímica, refinarias de petróleo, plásticos, couro, tintas, indústrias farmacêuticas e siderúrgicas e devem ser removidos para satisfazer as normas ambientais vigentes (AL BAKAIN *et al.*, 2015).

Assim, foram utilizadas plataformas fundamentadas na tecnologia dos polímeros de impressão molecular (MIP) a partir da síntese e caracterização de silanos para que estes sistemas possam ser aplicados em benefício da sociedade.

Existem várias técnicas para determinar 4-nitrofenol como a fluorescência (NISTOR *et al.*, 2001) cromatografia líquida de alta eficiência (THOMPSON *et al.*, 1996), líquida com detecção eletroquímica (GALEANO *et al.*, 2000), eletroforese de zona capilar (GUO *et al.*, 2004), fibra óptica (YANG *et al.*, 2001) e método eletroquímico (LIU *et al.*, 2009).

Todavia, os métodos eletroquímicos têm recebido atenção considerável devido à vantagem de resposta rápida, instrumento barato, operação simples, economia de tempo, alta sensibilidade e seletividade, detecção em tempo real devido a condição *in situ* (YIN *et al.*, 2010).

Por outro lado, os métodos eletroquímicos apresentam uma série de inconvenientes, e estes podem estar atrelados a fase sensora dos dispositivos eletroquímicos. Neste sentido, a modificação estratégica da interface tem sido o foco de muitos trabalhos reportados por vários grupos de pesquisa ao longo de décadas (LIMA *et al.*, 2008).

Portanto, o cerne da presente dissertação é estudar alternativas para evitar também estes inconvenientes, como por exemplo, a passivação da interface que impacta diretamente no desempenho dos sistemas desenvolvidos. Assim, o presente trabalho faz uso de materiais simples e inovadores, destacando-se os processos de imobilização tendo como tecnologia os polímeros de impressão molecular (MIP).

A impressão molecular é um processo que permite a síntese de receptores artificiais para uma dada molécula alvo baseada em polímeros sintéticos.

A molécula alvo atua como um molde em torno do qual os monômeros de interação e de reticulação são dispostos e co-polimerizados - copolímeros são macromoléculas compostas por duas ou mais unidades estruturais diferentes, que podem se distribuir estatisticamente entre si ou de forma a gerar segmentos ou blocos (COELHO *et al.*, 2007) - para formar uma camada ao redor da molécula molde.

Em essência, uma memória molecular é impressa no polímero, que é agora capaz de ligar seletivamente a molécula de interesse. Os polímeros de impressão molecular (MIPs) possuem assim a característica mais importante de reconhecimento molecular específico de anticorpos biológicos (HAUPT *et al.*, 2011).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Sensores Químicos

O desenvolvimento de sensores químicos responde a uma demanda crescente de dados químicos que caracterizam vários sistemas de interesse. A qualidade do ambiente também pode ser caracterizada pela medição do conteúdo de espécies químicas nocivas (BANICA, 2012).

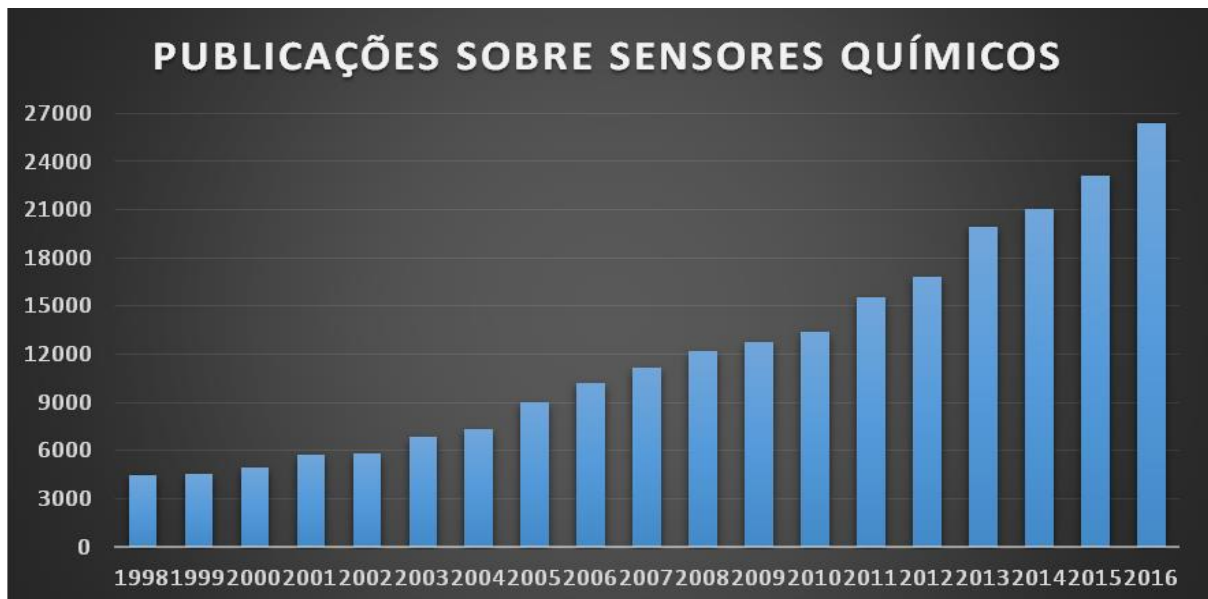
Sensor químico é um dispositivo autônomo capaz de fornecer em tempo real informações analíticas sobre uma amostra. Por informação química entende-se

como a concentração de uma ou mais espécies químicas presentes na amostra. Uma espécie alvo é designada por analito. Os sensores físicos são dispositivos usados para medir quantidades de força, pressão, temperatura, velocidade e muitos outros (BANICA, 2012).

Outra definição do que é um sensor químico, é explicitada por Thevenot, onde o autor define sensor químico como um dispositivo que transforma informações químicas, desde a concentração de um específico componente da amostra para análise em um sinal analiticamente útil (THEVENOT, 1999).

O notório crescimento no número de publicações , indica a importância do tema em questão. No ano de 2016 por exemplo, mais de 26.000 artigos a respeito de sensores químicos foram publicados em uma importante plataforma de artigos acadêmicos, como mostrado na Figura 1.

Figura 1 - Publicações reportadas na literatura científica



Fonte: Science Direct, 2017 (adaptado).

Quando operado, um sensor químico executa duas funções, reconhecimento e transdução, em primeiro lugar, o analito interage de uma forma seletiva com o elemento de reconhecimento (ou detecção), que mostra afinidade pelo o analito. O elemento de detecção pode ser composto de unidades moleculares distintas chamadas receptores de reconhecimento.

Alternativamente, o elemento de reconhecimento pode ser um material que inclui na sua composição certos locais ativos. Além disso, este elemento pode ser formado de um material sem locais de sítios ativos, mas capazes de interagir com o analito. Em um sensor químico, a função de reconhecimento e transdução é integrada no mesmo dispositivo (BANICA, 2012).

2.2 Partes de um Sensor

Os sensores químicos contêm duas unidades funcionais básicas: uma parte receptora e uma parte transdutora (Fig. 2). Alguns sensores podem incluir um separador que é, por exemplo, uma membrana. Na parte receptora de um sensor, a informação química é transformada numa forma de energia que pode ser medida pelo transdutor. A parte do transdutor é um dispositivo capaz de transformar a energia que transporta a informação química sobre a amostra num sinal analítico útil. O transdutor como tal não apresenta seletividade (HULANICKI, 1991).

Figura 2 - Partes de um Sensor Químico



Fonte: LOWINSOHN e BERTOTTI, 2006. Adaptado.

A parte receptora de sensores químicos pode ser baseada em vários princípios (HULANICKI, 1991), como explicitado a seguir:

Físico, onde nenhuma reação química ocorre. Exemplos práticos são aqueles baseados na medição da absorvância, índice de refração, condutividade, temperatura ou alteração de massa.

Químico, no qual uma reação química com a participação do analito da origem ao sinal analítico.

Bioquímicos, nos quais um processo bioquímico é a fonte do sinal analítico. Exemplos típicos são sensores potenciométricos microbianos ou imunossensores.

Podem ser considerados como um subgrupo dos químicos. Tais sensores são chamados biosensores. A classificação da interação como superfície ou volume é relativa em relação ao tamanho da espécie. Outro fator importante a se levar em consideração em um sensor químico, é a sua resposta. A medição ou "leitura" de um sensor é gerada pela alteração em algum parâmetro físico, como resultado de alguma estimulação química. Isso é chamado de resposta do sensor. Naturalmente, o tipo exato de mudança física depende do sensor e do ambiente de detecção. Além do analito, muitas outras espécies interferentes também interagem e ligam-se competitivamente aos locais de ligação na camada seletiva. Como essas interações não são específicas, os locais ocupados pelos interferentes não permitem que o analito seja reconhecido, prejudicando a leitura do sensor (JANATA *et al.*, 2009).

Na região de interferência, a atividade do analito ou a sua constante de ligação são baixos, isto é, os locais de ligação são ocupados principalmente pelo interferente. Nesta região, o sensor não responde ao analito. Isto é um dos fatores que define o limite de detecção, porém, embora o limite de detecção dependa da atividade de interferência na amostra, o limite de saturação é uma propriedade do próprio sensor (JANATA *et al.*, 2009).

2.3 Fatores Associados ao desempenho de um sensor químico

Os sensores químicos possuem algumas características que os fazem ser bastante requerido em análises químicas, como também podem fazer com que o sensor em questão não seja suficiente para tais processos, como mostrado no diagrama da Figura 3.

Figura 3 - Fatores associados ao desempenho de um sensor químico



Fonte: Elaborado pelo autor da pesquisa, 2017.

Todos estes fatores acima são levados em consideração na criação de um sensor químico, todavia temos também a especificidade, que é uma das questões mais importantes na detecção química. Ela determina a utilidade do sensor para qualquer aplicação. Pode ser definida como a capacidade de um sensor para responder principalmente a apenas uma espécie (analito) na presença de outras espécies. Existem classes gerais de seletividade: baseada no equilíbrio e baseada na cinética. Ambos os tipos dependem de interações específicas da molécula do analito com a camada seletiva (JANATA *et al.*, 2009).

Existem milhões de espécies químicas, portanto a seletividade é de primordial importância; a aquisição de "sinais falsos" e / ou sua interpretação errada poderia ser desastroso. Uma das estratégias para evitar tais problemas no tocante à seletividade é envolver o reconhecimento de uma espécie química levando-se em consideração sua forma, estereoespecificidade. (HAUPT *et al.*, 2011).

Criar mecanismos de reconhecimento limitando-se ao tamanho das espécies químicas desejadas, reduz substancialmente os interferentes no processo de reconhecimento. Uma maneira de perceber a capacidade de reconhecimento em relação à estereoespecificidade é através do processo conhecido como impressão molecular - MIP (HAUPT *et al.*, 2011). Neste processo, uma molécula molde cria uma "impressão digital" na matriz de polimerização. Após a sua remoção do material polimerizado, cria-se um sítio de ligação específico de reconhecimento para a mesma molécula (JANATA *et al.*, 2009)

2.4 Polímeros impressos molecularmente

Impressão molecular não é uma ciência nova, artigos a respeito deste assunto são datados da década de 30, quando um químico soviético chamado M.V Polyakov preparou sílica em gel e observou que quando preparados na presença de um solvente, o aditivo da sílica resultante demonstrou uma ligação e capacidade preferencial para esse solvente (SELLERGREN *et al.*, 2005)

Todavia, um grande passo para o que se tem em relação aos polímeros impressos molecularmente, foi dado em 1972 quando um grupo do professor Guenter Wulff escreveu que havia preparado com sucesso um polímero orgânico impresso molecularmente, Wulff usou o que hoje é chamado de uma "abordagem covalente" para preparar um polímero orgânico impresso molecularmente capaz de diferenciar os enantiômeros do ácido glicérico (SELLERGREN *et al.*, 2005).

A impressão molecular é um processo que permite a síntese de receptores artificiais para uma dada molécula alvo baseada em polímeros sintéticos. A molécula alvo é envolvida em um molde do qual os monômeros de interação e os agentes de reticulação são dispostos e co-polimerizados para formar uma camada ao redor da molécula alvo. Em essência, uma memória molecular é impressa no polímero, que é capaz de ligar-se seletivamente à molécula de interesse. Os polímeros de impressão molecular (MIPs) possuem assim a característica mais importante de reconhecimento molecular específico de anticorpos biológicos (HAUPT *et al.*, 2011).

A disposição das unidades do monômero em torno do molde pode ser conseguida por interações intermoleculares mais fracas em relação a outras, tais como interações eletrostáticas, forças de van der Waals e por ligação de hidrogênio, ou através de qualquer interação covalente. As características de reconhecimento altamente seletivas dos polímeros de impressão molecular são comparáveis às das espécies biológicas naturais, tais como receptores e anticorpos (LEITE *et al.*, 2014).

2.5 Princípios dos Mips

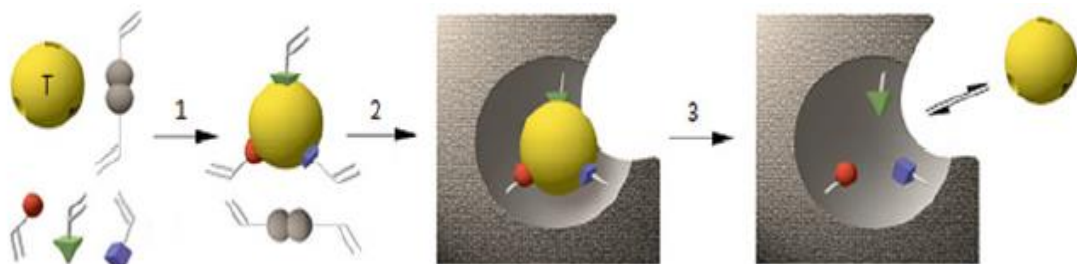
Uma definição mais ampla e mais completa de impressão molecular pode ser declarada como um processo de formação induzida por molde com locais de reconhecimento específicos nos MIPs, onde o molde dirige o posicionamento e orientação dos componentes estruturais através de agente de reticulação ou eletropolimerização, seguido pela eluição do molde para deixar cavidades que são complementares com as moléculas de molde na forma, tamanho e configuração estérica (HU e HU, 2016).

Os fundamentos dos MIPs incluem os monômeros funcionais que se ligam a moléculas molde e que proporcionam locais de reconhecimento após a eluição, o agente reticulante que fixa as interações molde-monômero interceptando-as numa matriz polimérica altamente reticulada (Fig. 4). No processo de eluição, as moléculas alvo são removidas da matriz polimérica por eluição para deixar os locais de ligação que reconhecem especificamente o modelo na forma e tamanho (HU e HU, 2016).

E também como componente no processo de formação do polímero impresso molecularmente têm-se o iniciador radicalar que tem como função a de criar radicais livres para possibilitar o início e a manutenção da reação de polimerização (FIGUEIREDO *et al.*, 2008).

Inicialmente, os monômeros formam um molde através de interações, podendo ser covalentes ou não covalentes. Após polimerização e remoção do molde, são expostos sítios de ligação que são complementares ao modelo em tamanho, forma e posição dos grupos funcionais, que são mantidos no lugar pela estrutura reticulada. Em essência, uma memória molecular é impressa no polímero, que agora é capaz de re-ligar seletivamente a molécula desejada (HAUPT, *et al.*, 2011).

Figura 4 - Princípio Geral da Impressão Molecular



Fonte: HAUPT *et al.*, 2011.

Os polímeros impressos molecularmente podem ser programados para reconhecer uma imensa variedade de substâncias com afinidade e seletividade pré-determinadas (ZHOU *et al.*, 2014). Esta propriedade tem sido amplamente usada para resolver problemas de reconhecimento de componentes químicos nas indústrias farmacêuticas. Estudos têm mostrado que os polímeros obtidos exibem um grau surpreendente de seletividade, fazendo com que o uso comercial de tais materiais se aplique a várias áreas (XIONG-HU *et al.*, 2016).

O debate entre interações covalentes e não-covalentes ainda permanece sendo defendido por ambos os lados. Prós e contras são evidenciados em ambas as técnicas, porém em 1995, Whitcombe *et al.* conseguiram demonstrar uma abordagem que combinavam as vantagens das duas teorias. (WHITCOMBE *et al.*, 1995). Como explicita em seu artigo sobre preparo e aplicações dos MIP's, Tarley e colaboradores (TARLEY *et al.*, 2005), que, além das interações entre o analito e a molécula molde, estudos evidenciam que outras escolhas necessitam de serem feitas, como a escolha do reagente de ligação cruzada e o solvente utilizado na síntese. Para a construção dos MIP's, uma molécula utilizada como molde interage por meio de ligação covalente ou não com as moléculas do monômero. Posteriormente, é adicionado ao meio um agente reacional que promove ligações cruzadas no polímero a fim de formar uma matriz polimérica rígida. A reação de polimerização é iniciada após a adição de um iniciador radicalar. Por fim, a molécula molde é removida da matriz polimérica por meio de um solvente, ou, quando necessário, por meio de clivagem química se a molécula estabelecer ligação covalente com o monômero (TARLEY *et al.*, 2005). A escolha dos monômeros, reagente de ligação cruzada, iniciador radicalar e o solvente, são de extrema importância para o sucesso do polímero impresso molecularmente.

Todavia, as escolhas destas substâncias são feitas a partir de estudos da molécula molde e suas interações com os reagentes em questão.

2.6 Monômeros Funcionais

Embora a técnica de impressão molecular tenha sido amplamente utilizada para a síntese de polímeros, um passo importante na síntese dos polímeros é a fase de pré-arranjo em que é formado um complexo entre o molde e um número de monômeros funcionais. Os monômeros são os fatores mais importantes que influenciam a afinidade do sítio de ligação nos MIPs. Assim, é amplamente aceito que a presença de interações (monômero-analito) específicas sejam a base para locais de reconhecimento seletivo do analito no polímero resultante (FU *et al.*, 2015).

A natureza do molde e monômeros e a própria reação de polimerização determinam a qualidade e o desempenho do produto polimérico. Além disso, a quantidade e qualidade dos sítios de reconhecimento de polímero com impressão molecular é uma função direta dos mecanismos e extensão das interações monômero-analito presentes na mistura de pré-polimerização (KARIM *et al.*, 2005).

Sendo assim, é claramente importante combinar os grupos funcionais da molécula molde com os grupos funcionais do monômero em uma forma complementar, a fim de favorecer a formação do complexo, como também a impressão resultante (COMARCK *et al.*, 2004). As moléculas moldes que possuem grupos funcionais básicos interagem mais facilmente com monômeros que contenham grupos ácidos, e vice-versa (TARLEY *et al.*, 2005).

Nos protocolos de moldagem molecular não-covalente, normalmente é usado um excesso de monômeros funcionais em relação ao número de mols da molécula-molde, de modo a favorecer a associação entre esta última e o monômero funcional. São comuns razões molécula molde/monômero funcional da ordem de 1:4 e superiores (SOUSA *et al.*, 2009).

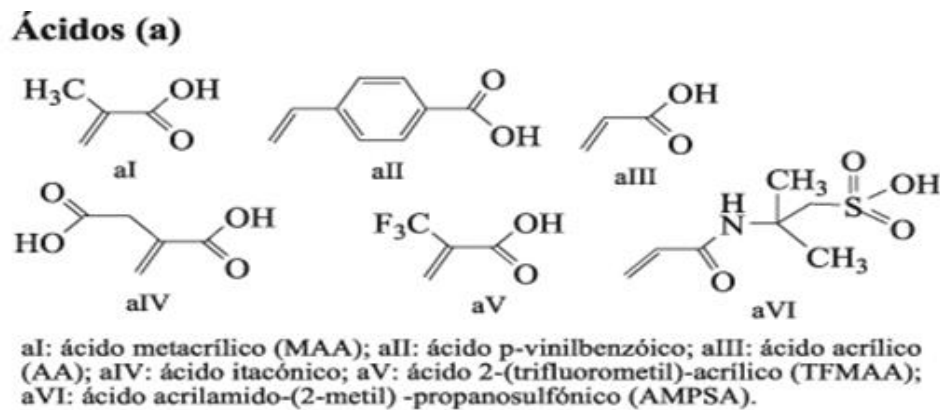
Elevadas taxas destes reagentes são usuais para acessar permanentemente materiais porosos e capazes de gerar materiais com estabilidade mecânica suficiente. São normais, os polímeros com reagente de ligação cruzada em excesso, cerca de 80% em suas sínteses (COMARCK *et al.*, 2004).

Hoje em dia, existem diversos tipos de monômeros funcionais disponíveis com estruturas químicas e polaridades diferentes, porém os mais usados nas sínteses dos MIPs são o ácido metacrílico (MAA) e a 4-vinilpiridina. No método sol-gel, o monômero funcional aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) é utilizado para impressão

devido ao seu grupo amino, que é protonado na solução aquosa (NH_3^+) (SANTOS *et al.*, 2012).

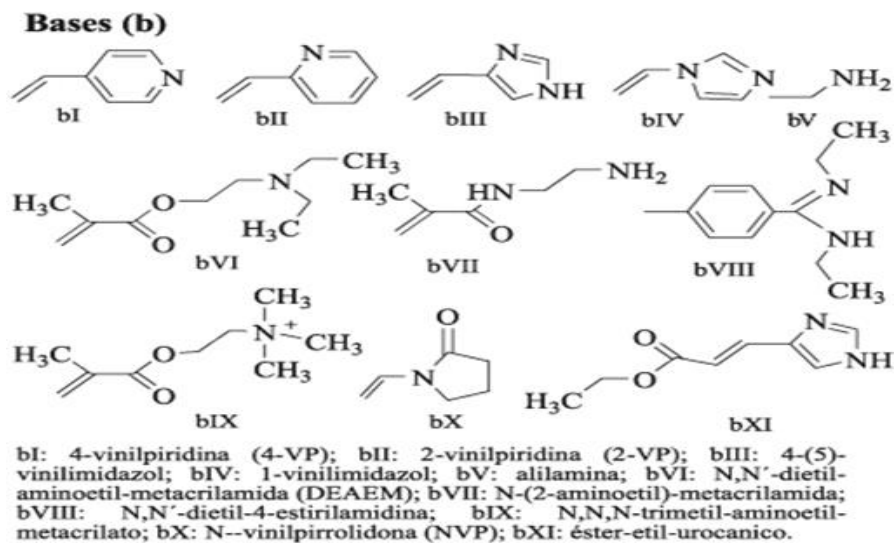
Na Figura 5, verifica-se alguns monômeros funcionais utilizados, os diferenciando de suas características ácidas, básicas ou neutras, características estas, muito importantes quando se decide por certo monômero funcional, podendo ser fundamental no sucesso ou fracasso da síntese realizada.

Figura 5 - Principais monômeros funcionais ácidos.



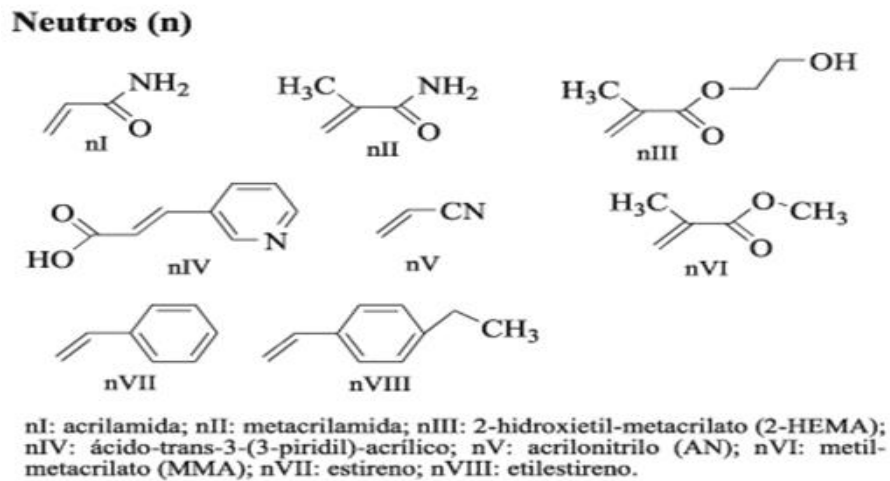
Fonte: SOUSA *et al.*, 2009.

Figura 6 - Principais Monômeros Funcionais básicos.



Fonte: Sousa *et al.*, 2009.

Figura 7- Principais Monômeros Funcionais neutros.



Fonte: SOUSA *et al.*, 2009.

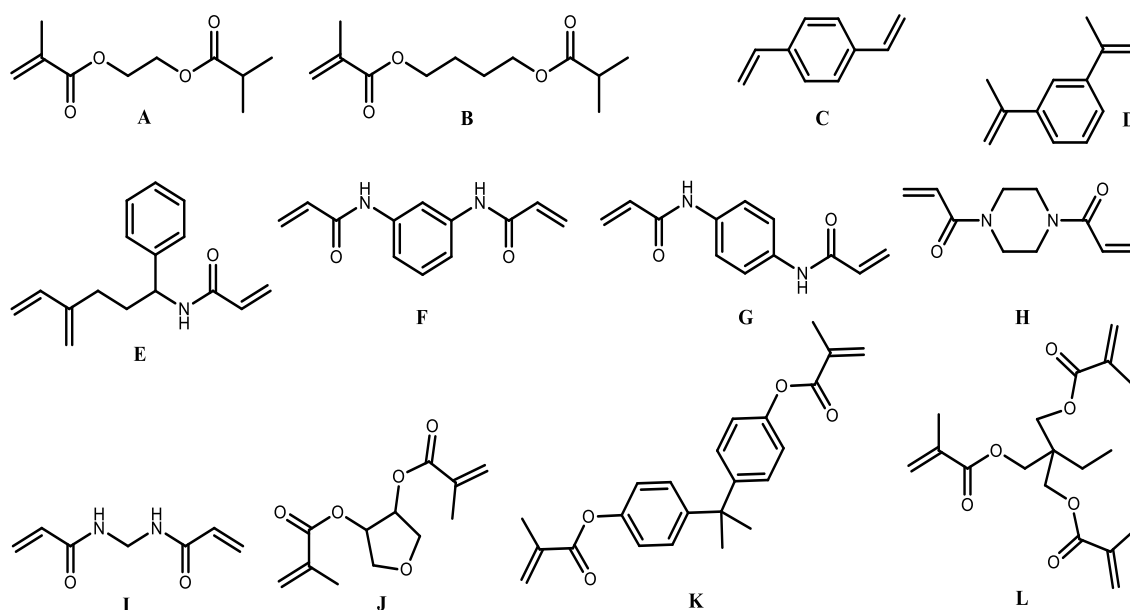
2.7 Agente de Ligação Cruzada

O agente de ligação cruzada como sugere seu nome, contribuirá para a união dos monômeros funcionais dando formação aos polímeros. Este agente tem grande importância na morfologia do MIP e na estabilidade dos sítios de ligação e a estrutura do polímero (CORMARCK *et al.*, 2004). O reagente de ligação cruzada possui algumas importâncias nas sínteses dos MIP's. Primeiramente, é importante no controle da morfologia da matriz polimérica. Em segundo lugar, serve para estabilizar o local de ligação impressa. E por fim, confere estabilidade mecânica à matriz do polímero. Salientando que sua funcionalidade deve estar relacionada ao monômero funcional escolhido (CORMARCK *et al.*, 2004). A figura abaixo (Fig. 8) mostra alguns tipos de reagentes de ligação cruzada usados nas diversas sínteses dos MIPs.

Diversos agentes de ligação cruzada têm sido usados em impressão molecular com destaque para o etilenoglicol dimetacrilato (EGDMA) devido a sua capacidade de formar polímeros termo-mecanicamente estáveis e por possibilitar uma rápida transferência de massa durante a síntese. Abaixo (FIG.8) alguns reagentes utilizados nas sínteses. A) etilenoglicol dimetacrilato; B) tetrametileno dimetacrilato; C) *p*-divinilbenzeno; D) 1,3 diisopopenil benzeno; E) N,O-bisacrilóil-L-fenilalalinol; F) 2,6-bisacrilóilamidopirina; G) 1,4 - fenileno diacrilamina; H) 1,4- diacrilol; I) N,N'-

metileno bisacrilamida; J) anidroeritrol dimecrilato; K) isopropilenobis (1,4-fenileno) dimetacrilato; L) trimetilolpropano trimetacrilato (TRIM).

Figura 8 - Reagentes de ligação cruzada utilizados nas sínteses.



Fonte: Elaborado pelo autor deste trabalho, 2017.

2.8 Iniciador Radicalar

A função do iniciador radicalar é criar radicais livres para possibilitar o início e a manutenção da reação de polimerização (FIGUEIREDO *et al.*, 2008). Algumas técnicas como aumento de temperatura, incidência de raios ultravioletas (UV) podem ser empregadas, observando com muito cuidado a natureza dos monômeros funcionais, reagente de ligação cruzada, pois estes podem ser sensíveis ao aumento de temperatura e a este tipo de radiação.

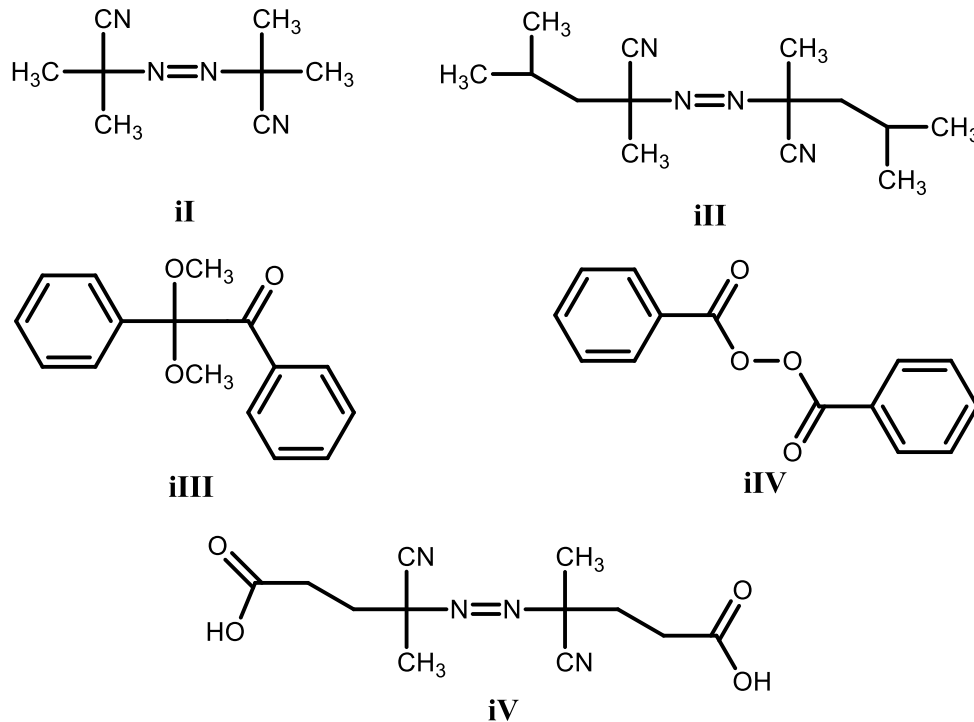
Entretanto deve-se observar o excesso de radicais livres, pois o excesso pode prejudicar a reação de polimerização (TARLEY *et al.*, 2005). Logo, técnicas como a eliminação do oxigênio do ambiente de síntese (purgando nitrogênio ou argônio) são utilizadas.

Entre todos os métodos de polimerização, a polimerização por radicais livres é a mais flexível em termos de pureza de reagente, condições experimentais, escolha de monômeros, etc. Isto torna acessível mesmo para pesquisadores que não são especialistas em química dos polímeros (FIGUEIREDO *et al.*, 2005)

No contexto da impressão molecular, este método é muito atraente uma vez que é compatível com uma vasta gama de monômeros que suportam diferentes grupos funcionais e porque normalmente tolera a presença de produtos químicos adicionais. Por conseguinte, não é surpreendente que este método de polimerização tenha sido amplamente adotado pela comunidade de impressão molecular e é visto principalmente na maioria das publicações no campo (HAUPT *et al.* 2011).

A polimerização por radicais livres é o método sintético mais importante atualmente disponível para a conversão de monômero em polímero e é amplamente utilizado na indústria para a produção, numa escala de várias toneladas, de um número de plásticos comercialmente importantes. Numerosos monômeros de vinila podem ser polimerizados com excelentes rendimentos por métodos de polimerização por radicais livres, incluindo etileno, estireno e metacrilato de metila que são de particular importância na indústria (COMARCK *et al.*, 2004). Na figura 9, alguns iniciadores radicalar utilizados nas sínteses il: azobisisobutironitrilo (AIBN); ill: azobisdimetilvaleronitrilo(ABDV); iIII: dimetilacetato de benzilo; iIV: benzoilperóxido (BPO); iV: ácido 4,4 -azo (4-cianovalérico).

Figura 9 - Iniciador radicalar usado nas sínteses.



Fonte: Elaborado pelo autor deste trabalho, 2017.

A taxa e o modo de decomposição de um iniciador em radicais podem ser desencadeados e controlados de várias maneiras, incluindo calor, luz e por meios químicos / eletroquímicos, dependendo da sua natureza química. Por exemplo, o iniciador azobisisobutironitrila (AIBN) pode ser convenientemente decomposto por fotólise (UV) ou termólise para dar radicais estabilizados, centrados no carbono, capazes de iniciar o crescimento de vários monômeros de vinila (COMARCK *et al.*, 2004).

2.9 Solventes

A principal função do solvente é dissolver os reagentes da síntese. Os solventes além de fornecer um meio onde analito e monômeros sejam solúveis, não deve interferir na interação entre estes. (TARLEY *et al.*, 2005). O solvente também pode interferir nas características morfológicas do MIP.

O solvente serve para colocar todos os componentes na polimerização, isto é, molécula molde (analito) , o monômero funcional, agente de ligação cruzada e um

iniciador radicalar em uma única fase, como também é responsável pela criação de poros em polímeros macroporosos (COMARCK *et al.*, 2004).

O solvente, assim como os outros reagentes deve ser selecionado criteriosamente de forma que aumente a probabilidade de formação do monômero com o complexo. Devem ser observadas diversas regras da influência do solvente na polimerização, como por exemplo: se o solvente solubiliza todos os monômeros utilizados na pré-polimerização antes da polimerização; se estabiliza o conjunto (molécula molde - monômero) na etapa de polimerização; e finalmente, se atua como colaborador da porosidade no resultado do polímero (SELLERGREN *et al.*, 2005)

De acordo com Sellergren e Shea, foi observado que não há uma ligação aparente entre a seletividade e a morfologia do polímero, mas existia uma conexão entre a capacidade porogênica das ligações de hidrogênio e seletividade do polímero. Por isso, as propriedades dos solventes (porogênicos) usados no processo de impressão molecular em termos das ligações de hidrogênio e a polaridade, é bastante influenciada nas interações (SELLERGREN *et al.*, 2005)

2.10 Síntese dos polímeros

A impressão molecular pode ser conseguida por meios, covalente, não covalente. A impregnação não covalente baseia-se na capacidade da molécula molde em produzir uma ou mais interações intermoleculares não covalentes com o monômero funcional, como por exemplo: ligações de hidrogênio ou eletrostática. Nesta orientação termodinamicamente estável o monômero funcional é incorporado na matriz polimérica. A remoção do molde proporciona uma cavidade, que é complementar em tamanho, forma e funcionalidade à molécula molde. Na impressão covalente, a polimerização é conduzida da maneira usual, mas a remoção de molde e re-ligação é conseguida por um processo químico em vez de físico. Como apenas um tipo de interação está envolvido (covalente), é formada uma ligação covalente molécula molde- monômero de pré-polimerização. Esta forma de impregnação, embora resultando num elevado grau de especificidade, é limitada pela facilidade do modelo de ligação covalente com o monômero funcional e pela facilidade de sua clivagem subsequente (CUMMINS *et al.*, 2005).

O método mais comum de preparo dos MIP é a polimerização em “bulk” onde, após a reação, o polímero obtido é triturado, resultando em pequenas partículas com impressão molecular, usualmente na escala de micrômetros. O polímero obtido, tradicionalmente por polimerização em bulk, tem de ser moído e peneirado para o tamanho de partícula desejado (25-50 μm). Este processo é tedioso e demorado, e as partículas obtidas são irregulares em tamanho e forma. Além disso, apenas 50% ou menos da quantidade total de polímero é útil para fins analíticos e alguns locais de ligação são parcialmente destruídos durante a moagem (MARTIN, 2001).

Embora os polímeros obtidos possam ser úteis para a maioria das aplicações, os inconvenientes mencionados impedem a sua produção industrial e, portanto, a sua aceitação em laboratórios analíticos. Logo, diferentes estratégias de polimerização têm sido propostas por vários autores para a preparação direta de polímeros impressos, que permite obter partículas esféricas no tamanho de partícula desejado. Estes novos métodos incluem a impregnação nos poros de sílica preformada e polimerização por precipitação entre outros (MARTIN, 2001).

Logo percebe-se que, existem diversas maneiras da inserção destes materiais com impressão molecular nas superfícies transdutoras para a construção de sensores. Neste caso, o controle da espessura da camada sensora é necessário por causa da rápida velocidade de difusão através da superfície e para se obter tempo de resposta e sensibilidade adequadas para aplicação do sensor (COMARCK *et al.*, 2004). Deste modo, alguns métodos para a preparação de películas de impressão foram desenvolvidos como uma alternativa atrativa ao MIPs convencionais, como por exemplo, o processo sol-gel. Os materiais sol-gel são polímeros baseados em compostos inorgânicos (siloxano) formados por uma hidrólise catalisada por ácido ou base e condensação de uma série de monômeros de silano (LEITE *et al.*, 2014).

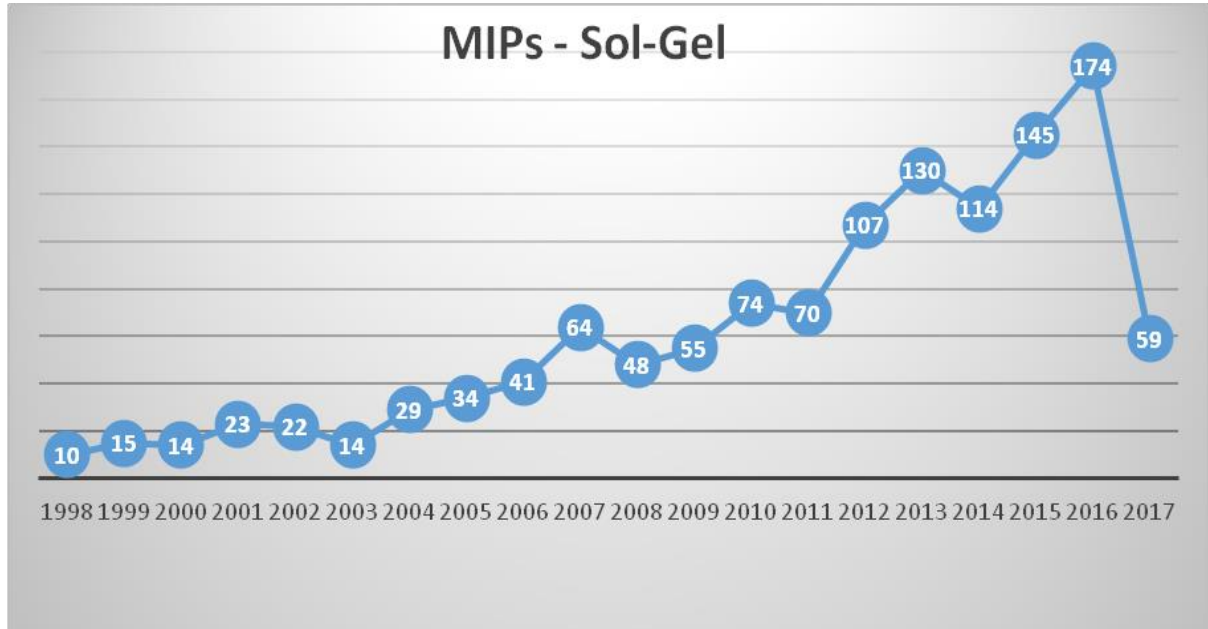
2.11 MÉTODO SOL GEL

Há 150 anos, os estudos de Ebelman e Graham sobre géis de sílica deram origem a uma nova dimensão na química do material, isto é, no processamento sol-gel inorgânico. Os estudos iniciais foram realizados em tetraetoxisilano $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ para sintetizar redes de SiO_2 sob reações catalisadas por ácido. Desde então, a ciência sol-gel tornou-se a estratégia mais pronunciada no design de materiais (MUJAHID *et al.*, 2010).

Nos últimos anos o número de publicações a respeito das sínteses sol-gel para os MIPs cresceu consideravelmente, para se ter ideia no ano de 1998 o número de publicações encontradas no site *sciencedirect.com* era de 10 artigos.

Porém em 2016 foram cerca de 174 artigos no tocante à síntese de polímeros impressos molecularmente pelo método SOL-GEL independentemente de sua aplicação (Fig. 10)

Figura 10 - MIPs pelo Método SOL-GEL.



Fonte: *Science direct*, 2017 (Adaptado).

Os materiais formados sob a tecnologia sol-gel encontraram inúmeras aplicações em vários campos, como a indústria de vidro, cerâmica e filmes finos, diferentes sensores biológicos e químicos. Existem algumas características inerentes aos materiais sol-gel que os tornam uma ferramenta promissora para diversas aplicações. O material sensível pode ser gerado pela adição de algum elemento de reconhecimento na matriz sol-gel durante a síntese, que não interage quimicamente com o ambiente. Esta molécula de reconhecimento ou molde é envolvida dentro da matriz sol-gel (MUJAHID *et al.*, 2010).

O processo sol-gel é um método para sintetizar materiais no qual o sol é feito por hidrólise na fase líquida, que é então mudada para um gel. Usando o processo sol-gel, um produto pode ser produzido com um elevado grau de pureza, e um produto uniformemente misturado pode ser produzido quando são utilizados mais de dois reagentes. Além disso, o produto pode ser sintetizado a temperaturas comparativamente baixas utilizando o processo sol-gel (DANKS *et al.*, 2016).

Muitos MIPs são sintetizados por métodos orgânicos, envolvendo a polimerização de monômeros funcionais e um monômero reticulante tal como acrilamida, ácido acrílico ou dimetacrilato de etilenoglicol.

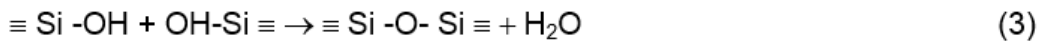
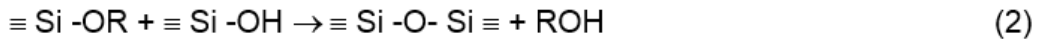
As aplicações de MIPs orgânicos são também restritas ao uso de solventes orgânicos para a dissolução de polímeros orgânicos ou molde. Diferentemente do processo sol-gel, os polímeros à base de siloxano inorgânico são formados por hidrólise catalisada por ácido ou uma base e condensação de uma série de monômeros de silanos. Os alcóxidos de silícios são bastante populares no processo sol-gel, pois eles reagem lentamente com a água (BRINKER e SCHERER, 1990).

À medida que os precursores inorgânicos se hidrolizam e condensam para formar ligações siloxano forma-se um sol (Esq.1). Com o tempo, estas partículas coloidais se agregam levando a formação de uma rede tridimensional porosa, o gel (LEE *et al.*, 2010).

Uma vez iniciada a reação de hidrólise, a condensação propaga-se, conduzindo à formação de redes sol-gel e alguns outros subprodutos como água ou álcoois, que podem ser facilmente removidos pelos processos de secagem. As duas reações vão lado a lado, e desta forma a viscosidade do sistema aumenta gradualmente. Neste ponto, os géis interconectam uns com os outros e desenvolvem uma rede forte. A reação pode ser interrompida ou prolongada durante

o curso da formação do gel para obter produtos finais das características requeridas (MUJAHID *et al.*, 2010). O esquema abaixo demonstra como acontece a hidrólise dos alcóxidos de silano no processo SOL-GEL.

Esquema 1 - Hidrólise dos silanos



Fonte: HAUPT, 2011.

No caso desta dissertação, R é o grupo etila do TEOS - tetraetoxissilano- $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$. Na reação de hidrólise acontece troca dos grupos alcóxidos pelas hidroxilas OH (1). A partir daí acontecem as reações de condensação, onde está o grupo silanol, produzindo, portanto, os siloxanos (BRINKER e SCHERER, 1990).

O grande interesse em usar o processo sol-gel, deve-se a sua versatilidade na obtenção de nanomateriais híbridos (incorporação de funções orgânicas na rede inorgânica de siloxano) tanto para impressão molecular no desenvolvimento de sensores quanto a possibilidade de obter novos compósitos à base de nanotubos de carbono, tornando, por exemplo, a fase sensora mais seletiva, sensível, robusta. Além disso, outra propriedade muito importante deste processo é o fato da síntese ser realizada à temperatura ambiente e em condições químicas suportáveis por moléculas (LEITE *et al.*, 2014).

2.12 NANOTUBOS DE CARBONOS

Os nanotubos de carbono (NTCs) possuem propriedades eletrônicas características e uma enorme área de superfície como também uma atividade catalítica eficiente e uma forte capacidade de adsorção, por estas propriedades excelentes são amplamente utilizado em eletroquímica e química eletroanalítica (YANG *et al.*, 2008).

As principais vantagens dos nanotubos de carbono são o seu pequeno diâmetro e grande comprimento em relação ao diâmetro que lhes permite serem

usados como fios moleculares para facilitar a transferência de elétrons (HU e HU, 2008). Porém, o grande problema nas aplicações dos nanotubos de carbono em sensores eletroquímicos é a sua imobilização na superfície do eletrodo, porque os nanotubos de carbono geralmente existem como um emaranhado e são pouco solúveis em quase todos os solventes. Para superar esta deficiência, os nanotubos de carbono são dispersos ou dissolvidos em várias soluções ou suspensões e imobilizados sobre as superfícies de vários substratos por métodos físicos ou químicos. Dentre os vários solventes utilizados para dispersar os nanotubos de carbonos, o mais utilizado é *N,N-dimethylformamide* (DMF). Existem outros solventes, mas em comparação com estes, o DMF tem algumas vantagens, como por exemplo, muito maior solubilidade, estabilidade e eficiência de esfoliação (HU e HU, 2008).

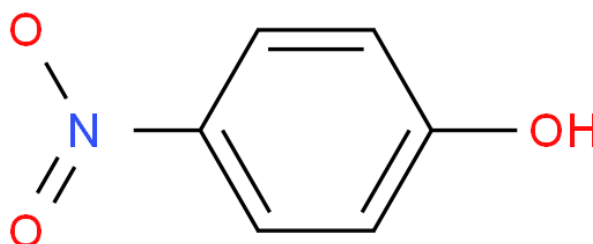
A utilização do nanotubo de carbono modificado para realização das medidas eletroquímicas foi proposto no intuito de melhoria no sinal eletroquímico. Alguns agentes de acoplamento são modificadores adequados que melhoram a interação interfacial entre o material de enchimento e a matriz polimérica de modo a obter materiais com propriedades desejáveis. Eles fornecem uma ligação química entre materiais inorgânicos e orgânicos. Um dos candidatos mais promissores para melhorar algumas propriedades, especialmente os compósitos de nanotubos, é o vinil trimetoxissilano – VTMS. (MOLAVI, 2016).

No presente trabalho introduziu-se os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) modificado com o VTMS para o aumento da área de superfície específica da matriz polimérica de siloxano. Além disso, os MWCNTs podem melhorar a condução e aumentar a sensibilidade do eletrodo (SANTOS *et al.*, 2012) para a detecção e quantificação de substância de importância ambiental, como por exemplo, o 4-nitrofenol.

2.13 4- Nitrofenol.

É amplamente utilizado em indústrias de síntese química de corantes e plásticos e a presença deste composto tem sido encontrada em efluentes industriais. Quando estes efluentes industriais não tratados entram em contato com a água subterrânea e em contato com o solo contaminam todo o ambiente (CHAKRABORTY *et al.*, 2016). A análise de fenóis e fenóis substituídos em águas naturais e efluentes é de primordial importância para o controle ambiental. Estes compostos têm efeito tóxico sobre seres humanos, animais e plantas e dão um sabor e um odor indesejáveis à água potável, mesmo a níveis muito baixos de concentração (PEDROSA *et al.*, 2003). O 4-nitrofenol é também amplamente utilizado nas indústrias como um intermediário para a produção de vários fármacos, pesticidas e corantes (YIN *et al.*, 2010), como também é encontrado em águas residuais de petroquímica e refinarias de petróleo (AL BAKAIN *et al.*, 2015). O 4-Nitrofenol (Fig.11) é um composto fenólico que tem um grupo nitro na posição oposta da hidroxila, afeta os olhos, pele, trato respiratório, sangue e provoca a inflamação se em contato com a pele. Alguns trabalhos reportam a aplicação de polímeros com impressão molecular no tratamento de águas residuais (HUANG *et al.*, 2014) e os MIPs atraem atenção generalizada devido à sua seletividade proeminente.

Figura 11 - Molécula do Nitrofenol.



Fonte: elaborado pelo autor da pesquisa, 2017.

Durante as últimas décadas, foram propostos vários métodos analíticos de laboratório, como cromatografia líquida e gasosa e espectrofotometria de UV-vis,

para a determinação de 4-nitrofenol. No entanto, estes métodos requerem tratamento da amostra e tempo de análise longo.

Recentemente, as técnicas de detecção eletroquímica têm recebido considerável atenção na determinação de 4-nitrofenol devido às suas vantagens potenciais tais como simplicidade, rapidez, boa seletividade, baixo custo, facilidade de miniaturização e capacidade de monitorização em linha.

Além disso, o fato de os grupos nitro em compostos aromáticos ou heterocíclicos poderem ser facilmente reduzidos eletroquimicamente permite a determinação sensível de 4-nitrofenol através de métodos eletroquímicos onde o eletrodo é a chave do processo (TANG *et al.*, 2013).

O autor HUANG *et al.*, 2014 faz uma revisão das aplicações dos MIPs para detecção de moléculas, como por exemplo, o 4-nitrofenol, no tratamento de águas.

A literatura reporta alguns sensores para o 4-nitrofenol, como por exemplo LUPO *et al.*, 2009 que em seu artigo sobre sensores eletroquímicos baseados em eletrodos de platina modificados com revestimentos orgânicos e inorgânicos para a determinação de 4-nitrofenol e dopamina utilizando híbridos inorgânicos, conseguiu criar um sensor com faixa linear de resposta de 30-90 μmol^{-1} , porém o sensor em questão apresentou limite de detecção de 8,23 μmolL^{-1} , valor que é bem mais elevado do que o sensor proposto pelo autor desta dissertação que foi de 0,03 μmolL^{-1} . Outro sensor reportado na literatura foi proposto por XIAO *et al.*, 2007 que desenvolveu um sensor de sílica para a determinação de 4-nitrofenol baseado na fluorescência. Além da faixa linear de resposta do sensor proposto que foi de apenas 1 (ordem de grandeza) com valores que variaram entre 3,6 – 90 μmolL^{-1} , o limite de detecção também foi superior (0,77 μmolL^{-1}).

Já em seu artigo YIN *et al.*, 2010 para determinação oxidativa eletroquímica do 4-nitrofenol com base em um eletrodo de carbono vítreo modificado com uma de hidroxiapatita, o limite de detecção obtido foi de 0,60 μmolL^{-1} . Além dos artigos supracitados possuem limites de detecção acima do sensor proposto neste trabalho, o método utilizado não foi o de impressão molecular, que como descrito acima, possui uma seletividade característica. Neste sentido, como o foco do trabalho foi o desenvolvimento de um sensor eletroquímico, as próximas laudas têm o intuito de situar o leitor para o entendimento básico dos princípios que norteiam os métodos eletroquímicos utilizados nesta dissertação de Mestrado.

2.14 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

Os estudos sobre a Eletroquímica tiveram seu início na Itália, ao final do século XVIII (1791), quando Luigi Galvani (1737–1798) dessecava uma rã e, acidentalmente, percebeu que ao tocar com certas lâminas metálicas as terminações nervosas, os seus músculos se contraíam; tal observação foi umas das principais evidências, e ponto de partida, para os estudos que culminaram na descoberta e definição de corrente elétrica (TICIANELLI, 1998).

Todavia, em 1800 um cientista chamado Alessandro Volta descobriu que ao unir placas de zinco e prata (eletrodos) por uma pasta e mergulhá-las em uma solução salina, observa-se um fluxo de energia. Se o impacto da invenção de Volta no mundo científico foi ótimo, entre as pessoas comuns foi uma imensa descoberta. A novidade era demasiadamente chocante para ser esquecida, hoje se diz que foi uma "inovação científica" (TRASATTI,1999).

Em contraste com muitas medições químicas, os processos eletroquímicos ocorrem na interface eletrodo-solução. De todos os métodos disponíveis para o estudo dos processos de eletrodos, os métodos de varredura em potencial são provavelmente os mais amplamente utilizados, particularmente por não-eletroquímicos (WANG, 2006).

Eles consistem na aplicação de um potencial que varia com tempo no eletrodo de trabalho. Isto resulta na ocorrência de reações de oxidação ou redução de espécies eletroativas em solução - a corrente resultante de uma mudança no estado de oxidação da espécie eletroativa é denominada corrente faradaica porque obedece à lei de Faraday e uma corrente capacitiva devido ao carregamento da dupla camada (WANG, 2006).

A técnica de varredura em potencial é normalmente utilizada em eletrodos estacionários. Seu uso principal é diagnosticar mecanismos de reações eletroquímicas, para a identificação de espécies presentes na solução (BRETT,1993).

As vantagens das técnicas de potencial controlado incluem alta sensibilidade seletiva para espécies eletroativas, ampla faixa linear, instrumentação portátil e de baixo custo, capacidade de especificação e uma ampla gama de eletrodos que permitem ensaios de ambientes incomuns (WANG, 2006).

O objetivo das experiências eletroanalíticas de potencial controlado é obter uma resposta de corrente que esteja relacionada com a concentração da molécula alvo. O gráfico de corrente versus potencial (i vs E) resultante, conhecido como voltamograma, é um display de sinal de corrente (eixo vertical) em relação ao potencial (eixo horizontal). A forma e magnitude exatas da resposta voltamétrica é governada pelos processos envolvidos na reação do eletrodo. A corrente total é a soma das correntes faradaicas bem como a corrente capacitiva. Tal objetivo é conseguido através do controle da transferência de elétrons durante o processo redox do analito (WANG, 2006).

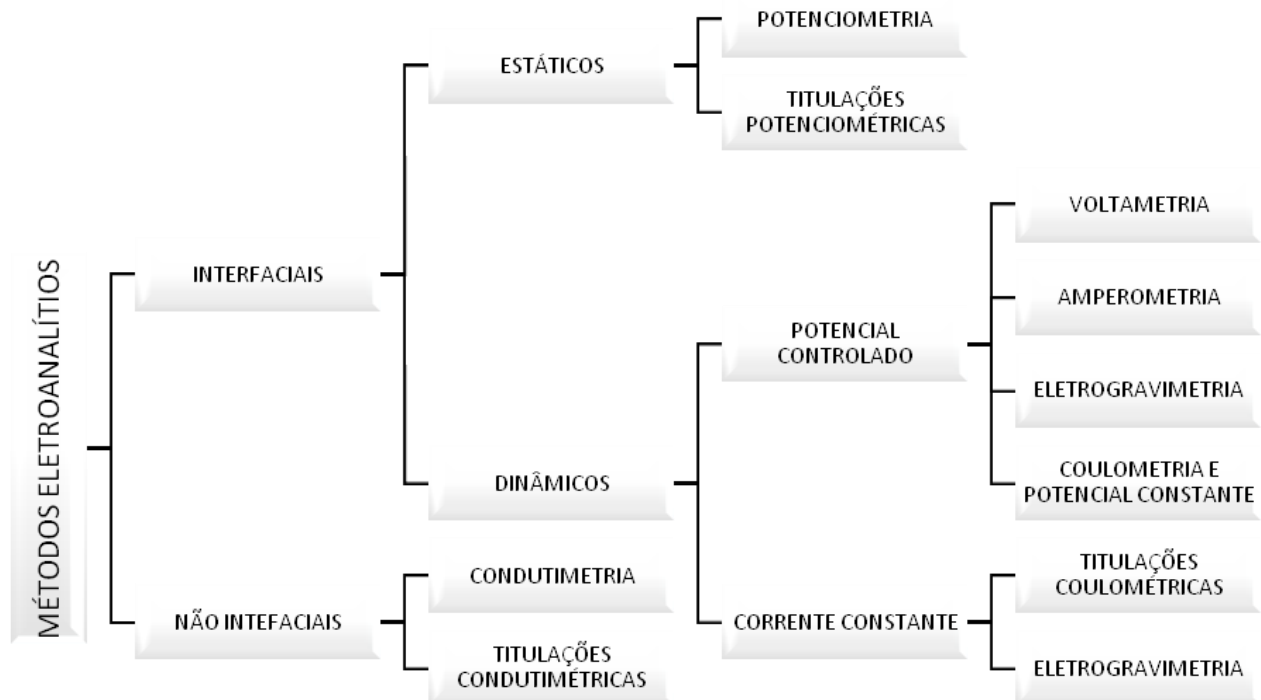
A reação ocorrerá em uma região de potencial que torna a transferência de elétrons favorável. Para os sistemas controlados pelas leis da termodinâmica, o potencial do eletrodo pode ser usado para estabelecer a concentração das espécies eletroativas na superfície do eletrodo de acordo com a equação de Nernst (Fig. 12) (WANG, 2006).

Quando o potencial aplicado no eletrodo de trabalho corresponde ao potencial de equilíbrio, a sobreposição de estados ocupados no eletrodo com estados (vazios) da espécie A é a mesma que a dos estados vazios no eletrodo com estados ocupados de espécie B. Isso reflete o fato de que as taxas de oxidação e redução são as mesmas e assim um equilíbrio dinâmico é estabelecido.

Quando o potencial aplicado é alterado para valores mais negativos, os estados eletrônicos no eletrodo se movem em direção a energia mais alta, aumentando a sobreposição entre estados de eletrodo ocupados e estados na espécie A. Conseqüentemente, a redução da espécie A é promovida versus a oxidação de B. A situação inversa é obtida quando se aplica um potencial mais positivo do que o de equilíbrio que aumenta a transferência de elétrons da espécie B para estados do eletrodo (COMPTON *et al.*, 2011).

Existem diversos métodos eletroquímicos utilizados para análises químicas, como explicitado na figura abaixo:

Figura 12 - Métodos eletroanalíticos



Fonte: elaborado pelo autor da pesquisa, 2017.

Existem algumas técnicas de potenciais controlados, porém a base de todas é a medição da resposta atual a um potencial aplicado. Neste trabalho foi utilizado a técnica da voltametria e duas destas técnicas voltamétricas: A voltametria de pulso e a voltametria cíclica.

2.14.1 Voltametria de pulso

O passo do potencial é a base da voltametria de pulso. As técnicas de pulso foram inicialmente desenvolvidas para o eletrodo gotejante de mercúrio. O objetivo é sincronizar os pulsos com o crescimento de gotas e reduzir a contribuição da corrente capacitiva pela amostragem atual ao final da vida útil da gota.

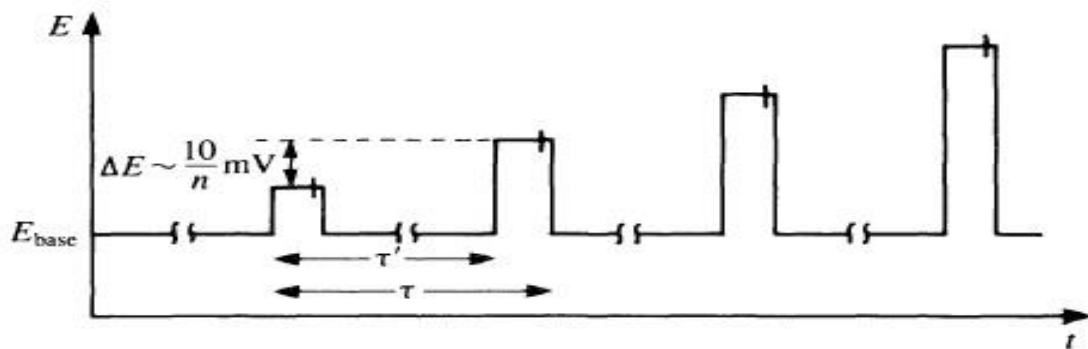
Depois de aplicar um pulso de potencial, a corrente capacitiva desaparece mais rapidamente do que a corrente faradaica, assim a corrente é medida no final de cada pulso. Este tipo de amostragem tem a vantagem de um aumento na sensibilidade e melhores características para aplicações analíticas. Existem algumas formas de voltametria de pulso, porém a técnica utilizada no experimento foi a

voltametria de pulso diferencial (VPD). Ao aumentar substancialmente a proporção entre as correntes faradaica e não faradaica, estas técnicas permitem uma quantificação conveniente até ao nível de concentração 10^{-8} M (BRETT *et al.*, 1993).

2.14.2 Voltametria de pulso normal

Para explicarmos o princípio da VPD, é necessário explicitarmos o que vem a ser uma voltametria de pulso normal (VPN). Na voltametria de pulso normal (Fig.13) é escolhido um valor base de potencial, normalmente onde não há reação faradaica e isto é aplicado ao eletrodo. A partir deste valor são aplicados pulsos curtos de amplitude crescente, sendo o incremento da amplitude sempre igual. A corrente é medida no final de cada pulso, cuja duração varia normalmente entre 5 e 100 ms. O intervalo entre pulsos é 2-4s (BRETT *et al.*,1993).

Figura 13 - Forma de operação de uma VPN.



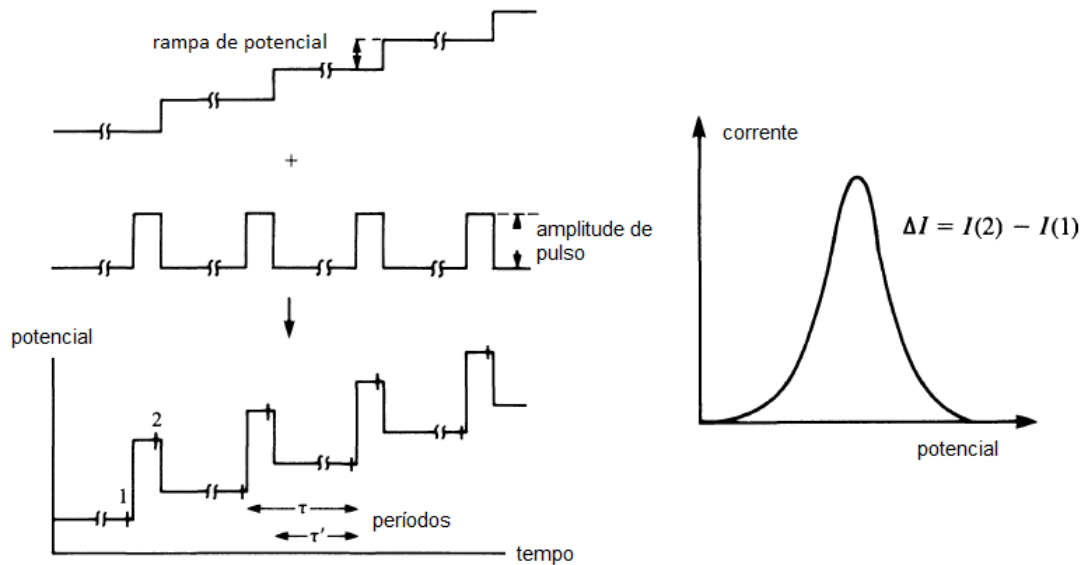
Fonte: BRETT, 1993.

2.14.3 voltametria de pulso diferencial

Esta técnica é semelhante ao VPN, mas com duas diferenças importantes que deve ser observada: A primeira é que o potencial de base é incrementado entre pulsos, porém estes incrementos são iguais (Fig.14). E o segundo ponto a ser observado é que a corrente é medida imediatamente antes da aplicação do pulso e

o fim do pulso, sendo a diferença entre as duas correntes o valor registrado, conforme mostrado na figura abaixo (BRETT *et al.*, 1993).

Figura 14 - Esquema de uma VPD



Fonte: Pacheco, 2013.

2.14.4 Voltametria cíclica (VC)

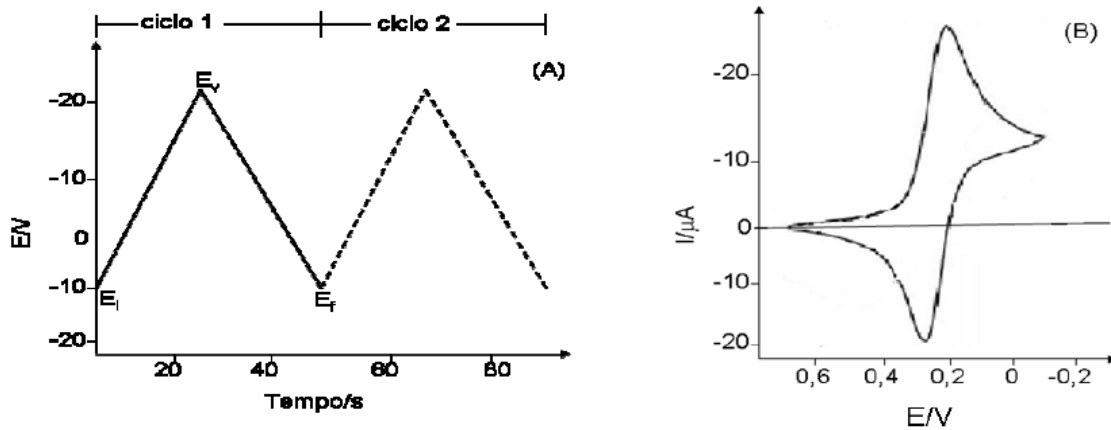
A popularidade da técnica de voltametria cíclica (VC) levou a vários estudos e numerosos critérios estão disponíveis para análise imediata de sistemas eletroquímicos. A voltametria cíclica é frequentemente utilizada para a análise de espécies eletroativas e para a determinação de mecanismos de reação e constantes de velocidade (COMPTON *et al.*, 2011).

Uma VC é obtida medindo-se a corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo em função do potencial (normalizado ao potencial do eletrodo de referência). Para fazer isso, usa-se uma configuração de três eletrodos variando o potencial de um eletrodo (o eletrodo de trabalho), que é imerso em uma solução não agitada, medindo-se a corrente resultante (ARISTOV *et al.*, 2015).

Em uma típica experiência de voltametria cíclica o potencial é varrido linearmente com o tempo a partir de algum potencial inicial, E_i , onde a espécie A é estável (isto é, não eletrorreduzida), a algum outro potencial mais negativo, E_f , em que a transferência de elétrons entre as espécies A e o eletrodo é rápido, e a espécie B é formada. O potencial é então varrido de volta para E_i , causando transferência de elétrons na direção oposta e a reforma de A. Ao longo deste processo é registrada a corrente, I (proporcional à taxa de transferência de elétrons); Traçando a corrente contra o potencial dá um voltamograma cíclico de pico característico.

Esta técnica é extremamente útil experimentalmente pois, o resultado do pico fornece uma impressão digital direta das características e processos de oxidação (COMPTON *et al.*, 2015). Na figura abaixo (Fig.15) pode-se observar um gráfico explicitando o processo de varredura do potencial na voltametria cíclica.

Figura 15 - Variação do potencial com o tempo em voltametria cíclica (A). Voltamograma cíclico para um sistema reversível (B).



Fonte: Lourenção, 2009.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver sensores químicos simples fundamentados na tecnologia dos siloxanos com impressão molecular a partir do método sol-gel, com elevada sensibilidade e seletividade para determinação do 4-nitrofenol em amostras de interesse ambiental.

3.2 Objetivos Específicos

- (a) sintetizar novos materiais baseados em MIP empregando o método sol-gel, a partir de precursores tetraetoxissilano (TEOS) e outros alcóxilanos funcionais e, visando utilizá-los como materiais seletivos empregando sistemas de detecção eletroquímicos.
- (b) estudar diferentes formas de imobilização dos filmes finos de MIP empregando o método sol-gel com intuito de desenvolver dispositivos sensíveis e seletivos.
- (c) investigar o comportamento eletroquímico do 4-nitrofenol em eletrodos modificados com VTMS
- (d) caracterizar MIP-siloxanos via técnicas de eletroquímica, microscopia (MEV) e termogravimetria (TGA).

4. EXPERIMENTAL

Os materiais foram sintetizados inicialmente na presença de precursores silanos funcionalizados e TEOS em solventes orgânicos. Durante o processo de preparação e formação do polissilano, seguida da remoção da molécula molde. Microcavidades com tamanhos uniformes foram geradas, capazes de reter seletivamente a molécula molde presente numa amostra complexa.

As modificações da superfície dos eletrodos foram realizadas empregando-se metodologia como: filmes finos, realizando a etapa sol (do sol-gel) por dip-coating (RUBIANES, 2007). O polímero impresso molecularmente (MIP), foi preparado por processo sol-gel, utilizando a hidrólise catalisada por ácido e a condensação de tetraetoxissilano (TEOS), feniltrietoxissilano (PTEOS) e 3-aminopropiltrimetoxissilano (3-APTMS) na presença do 4-Nitrofenol como molécula-molde.

4.1 Reagentes e Soluções

Os reagentes utilizados nos ensaios são de grau analítico de pureza. As soluções foram preparadas com água ultra pura com resistividade específica de $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$, a partir de um sistema de purificação Milli-Q® (Millipore, Bedford, MA, USA).

O nanotubo de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs), N,N-dimetilformamida (DMF), 2,2'-azo-bis-iso-butironitrila (AIBN), veniltrimetoxissilano (VTMS), tetraetoxissilano (TEOS), feniltrietoxissilano (PTEOS), 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS), metiltrimetoxissilano (MTMS), 4-Nitrofenol (4-NF), 2-etoxietanol, ácido clorídrico, ácido meta-acrílico (MAA), Diidrogenofosfato de potássio (KH_2PO_4), hidrogeno fosfato de sódio (Na_2HPO_4), Ferrocianeto de potássio ($\text{K}_4 [\text{Fe}(\text{CN})_6]$), Ferricianeto de potássio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), metanol (grau HPLC) e o ácido acético, foram adquiridos da Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA).

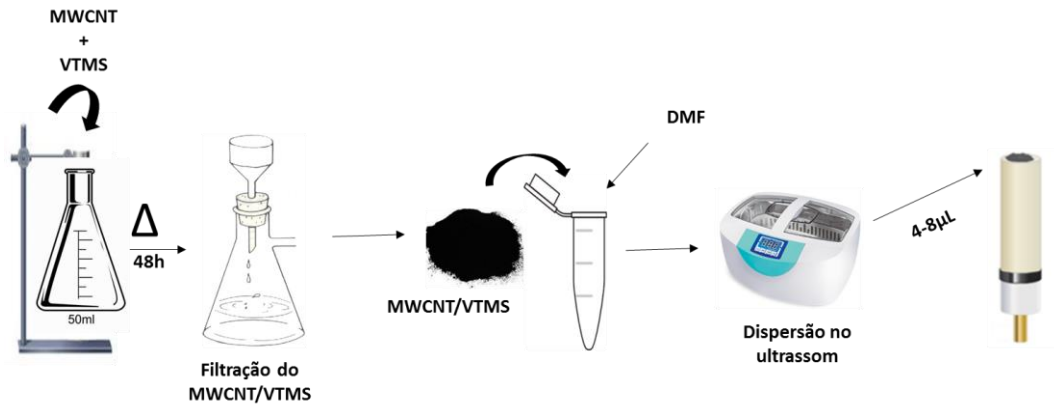
4.2 Pré-tratamento dos eletrodos de carbono vítreo (ECV)

Inicialmente, para evitar resultados falso positivo do processo de modificação da superfície, os ECVs foram polidos mecanicamente com 1,0, 0,5 e 0,3 μm de alumina, para obter uma superfície espelhada e depois lavado com água destilada e etanol por 5 minutos para remover possíveis partículas de alumina adsorvidas na superfície do eletrodo. Após as respectivas limpezas nos eletrodos iniciou-se a preparação das plataformas sensoras a base de materiais nanoestruturadas e filme de siloxano com impressão molecular.

4.3 Obtenção de Nanocompósito de MWCNT com VTMS e Modificação do Eletrodo de Carbono Vítreo

Para obter os MWCNTs enxertados com VTMS, adaptou-se o procedimento descrito por QIN *et al.*, 2004, sendo que 50 mg de MWCNTs foram adicionados em 70 mL de DMF, sob atmosfera de nitrogênio e agitação magnética constante por 20 min. Posteriormente, 80 mg de AIBN e 8 mL de VTMS foram adicionados à mistura sob agitação a 70 °C, em banho de óleo termostaticado, por 48h. Após este período, a mistura obtida foi resfriada à temperatura ambiente, e filtrada em um sistema à vácuo, através de uma membrana PTFE de diâmetro de poro 0,20 μm e lavou-se por 10 vezes com DMF. Então o MWCNT/VTMS foi dispersado em ultrassom por 40min. Alíquotas de 4 μL desta dispersão foram adicionadas sobre a superfície do ECV limpo e deixou-se evaporar o solvente à temperatura ambiente por 24h, sendo essa modificação identificada como ECV/MWCNT-VTMS.

Esquema 2 - modificação do MWCNT com VTMS.

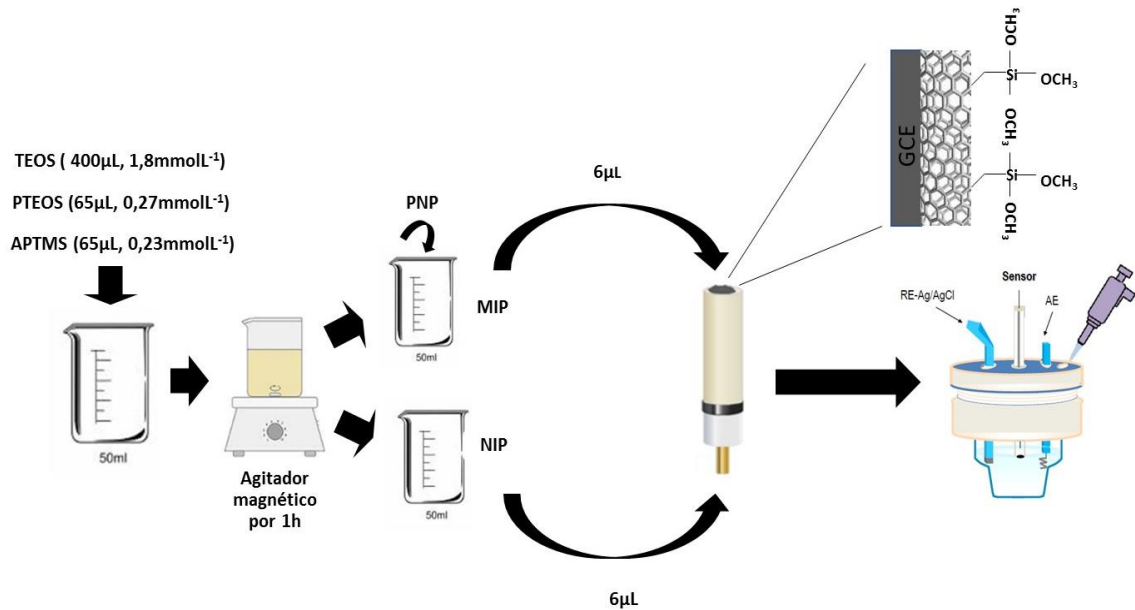


Fonte: elaborado pelo autor da pesquisa, 2017.

4.4 Preparação das Plataformas com Nanocompósito e Filme Siloxano Impresso Molecularmente (MIS).

Para desenvolver as plataformas nanoestruturadas (fase sensora e responsável pelo reconhecimento seletivo do 4-nitrofenol) fundamentada na tecnologia dos polímeros impressos a base de silanos, optou-se estrategicamente por realizar duas etapas, sendo estas descritas a seguir de acordo com os esquemas 3 e 4.

Esquema 3 - Preparação do Sensor



Fonte: elaborado pelo autor da pesquisa, 2017.

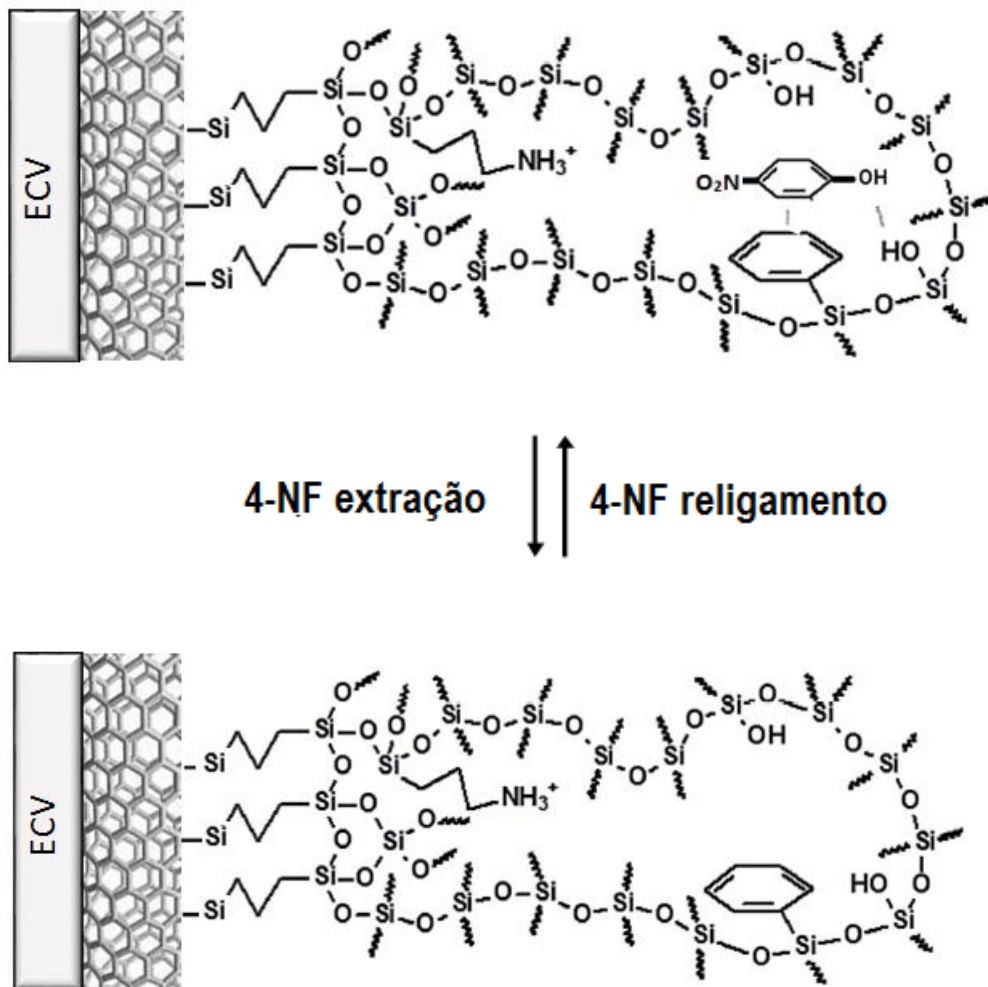
(A) preparou-se uma mistura de 400 µL (1,8 mmol) de TEOS, 65 µL (0,27 mmol) de PTEOS e 65 µL (0,37 mmol) de APTMS em 3 mL de 2-etoxietanol. O TEOS atuou como um acelerador da etapa de condensação e também contribuiu para promover uma maior rigidez da rede de siloxano em torno da molécula molde. Antes ainda, foi acrescentado HCl e água, pois as reações de hidrólise e condensação são aceleradas em meio ácido como pode ser verificado na literatura (DANKS *et al.*, 2015).

O NIS também foi sintetizado a partir do mesmo processo descrito anteriormente para o MIS, sendo que a única exceção foi a ausência da molécula molde (4-nitrofenol) durante a síntese (controle). A mistura foi agitada até uma completa homogeneização. Em seguida, foram adicionados 100 µL de solução 0,1 mol L⁻¹ de HCl e 90 µL de água sob agitação em temperatura ambiente por 40 minutos. Após este tempo, 2 mL do sol foi misturado com 700 µL de 0,03 mol L⁻¹ do analito em 2-etoxietanol e agitada por mais 40 minutos.

(B) para evitar falso positivo do processo de reconhecimento, polimentos foram realizados, em seguida o eletrodo de carbono vítreo foi modificado e após esses processos, uma alíquota da mistura da etapa A foi adicionada na superfície do eletrodo modificado ECV/MWCNT-VTMS e seco a temperatura ambiente, sendo

denominado de ECV/MWCNT-VTMS-MIS-4NF. A extração (Esq. 4) do analito alvo foi obtida pela imersão do sensor com filme MIS em solução de metanol contendo 10% de ácido acético, repetidamente, seguido de secagem a temperatura ambiente durante 24 h.

Esquema 4 - Extração e religamento do analito alvo.



Fonte: elaborado pelo autor da pesquisa, 2017.

4.5 Equipamentos

4.6 Medidas Eletroquímicas

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato da Echo Chemie (Autolab® modelo PGSTAT-30) (Utrecht, Netherlands) controlado por um microcomputador através Software NOVA 2.1 para controle de potencial, aquisição e tratamento de dados.

Figura 16 - Potenciostato utilizado nas medidas eletroquímicas.



Fonte: <http://www.metrohm.com>

O sistema eletroquímico utilizado foi constituído de uma célula eletroquímica com capacidade para 5,0 mL de solução tampão fosfato 0,1 M (pH 7,0) com entrada para os eletrodos de referência (Eletrodo de Ag/AgCl), eletrodo auxiliar (um fio de platina em espiral) e eletrodo de trabalho (eletrodo de carbono vítreo). Todas as medições foram realizadas em temperatura ambiente.

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas pela dispersão dos materiais sobre um porta amostra com uma fita de carbono condutora com dupla face (3MTM). Os materiais foram recobertos com um filme condutor de ouro a uma corrente de 10 mA durante 8 (oito) minutos, utilizando-se a técnica de deposição em um metalizador Quorum Technologies LTD, Ashford, modelo Q15OR. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi um Shimadzu VEGA3 (Fig.18).

Figura 17 - Microscópio Eletrônico de Varredura da Tescan.



Fonte: <http://www.tescan.com>

4.8 Análise Termogravimétricas (TGA)

As análises de TG foram realizadas em aparelho de termoanálise da marca Shimadzu (Kyoto, Japão), modelo DTG-60, com uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ onde cada amostra correu em um fluxo de gás $\text{N}_2(\text{g})$ de 50 mL min^{-1} de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Figura 18 – Analisador termo gravimétrico (60) da Shimadzu utilizado



Fonte: <http://www.shimadzu.com>

4.9 Transformada de Fourier no Infravermelho (FTIR)

Na espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), os espectros de infravermelho foram obtidos na faixa de $4.000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$, em pastilhas de KBr (2 mg de amostra - 200 mg de KBr seco), realizado em espectrômetro FTIR IRAffinity-1 da Shimadzu.

Figura 19 - Espectrômetro FTIR IRAffinity-1 da Shimadzu.



Fonte: <http://www.shimadzu.com>

4.10 Microscopia de Força Atômica (AFM)

As investigações topográficas das superfícies dos polímeros Impressos depositados no eletrodo de Carbono vítreo foram feitas por Microscopia de Força Atômica, utilizando-se um AFM modelo SPM-9700 da Shimadzu, operando no modo dinâmico com pontas de geometria cônica de raio nominal do ápice de 5nm.

Figura 20 – Microscópio de Força Atômica SPM 9700 da Shimadzu.



Fonte: <http://www.shimadzu.com>

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As caracterizações foram realizadas no intuito de se obter conclusões no tocante a vários fatores, como: eficiência dos processos de extração, comprovação da molécula molde no polímero, ausência do analito no NIS, como também a eficiência do sensor em questão. Para demonstrar se o analito permanecia dentro da matriz polimérica após algumas medidas, ou para demonstrar as diferenças entre o polímero com o analito (MIS) e o polímero sem o analito (NIS) alguns testes foram realizados, como a caracterização via microscópio eletrônico de varredura, que nos possibilita analisar a morfologia da superfície, a caracterização eletroquímica, a termogravimétrica e a caracterização por espectrometria de infravermelho.

5.1 Caracterização Eletroquímica

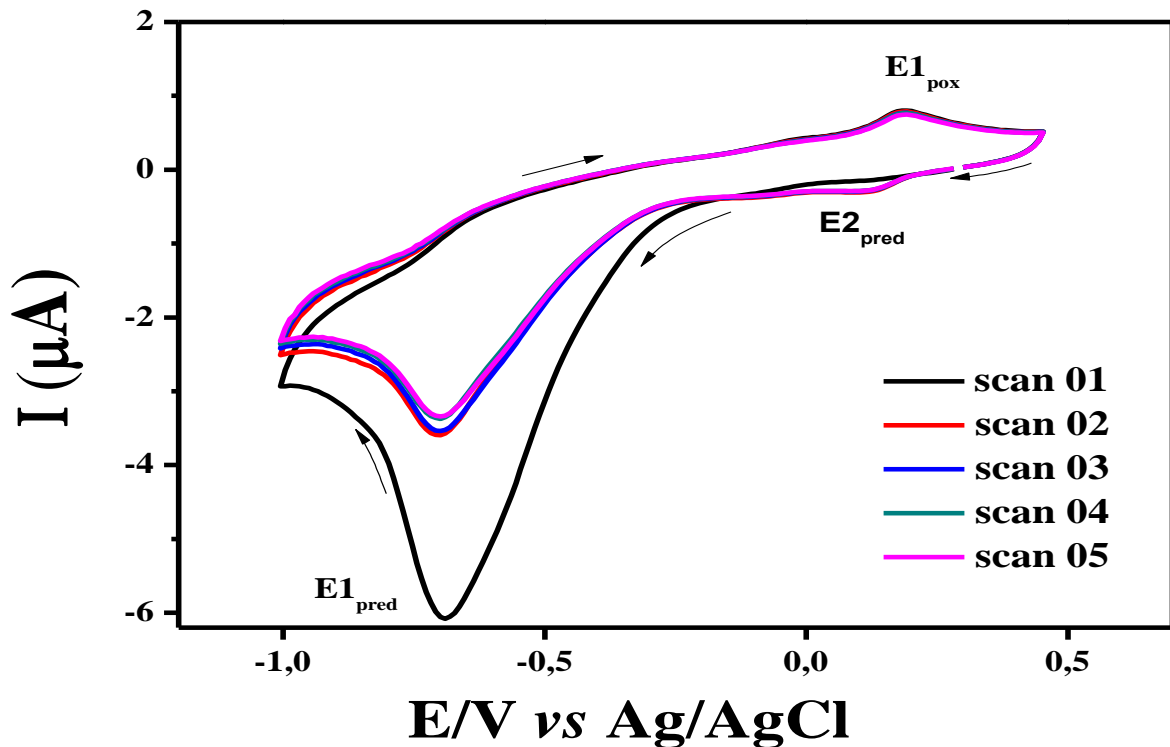
Inicialmente, estudos eletroquímicos via técnica de voltametria cíclica foram realizados com o intuito de verificar as propriedades eletroquímicas do MIS-ECV/MWCNT-VTMS-4-NF antes do processo de extração da 4-NF. Assim, para comprovar que a molécula-alvo (4-NF) estava na matriz polimérica, ou seja, na impressão, optou-se por realizar uma varredura no sentido catódico, para observar na primeira varredura a formação da hidroxilamina. Selecionando uma faixa de potencial de 0,5 V a -1,0 V vs. Ag/AgCl (0,1 mol L⁻¹), em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) e velocidade de varredura de potencial (v) de 0,02 V s⁻¹ (Figura 21).

A espécie eletroativa, a 4-hidroxilaminafenol (R-NHOH), foi eletrogerada *in situ* a partir da redução irreversível do grupo nitro (R-NO₂) proveniente do 4-nitrofenol com potencial de pico de redução $E_{1_{pred}} = \sim -0,7$ V vs. Ag/AgCl em tampão fosfato 7,0. Observa-se que na primeira varredura no sentido catódico não há indício de pico de redução na faixa de potencial de 0,5 V a -0,2 V vs. Ag/AgCl (0,1 mol L⁻¹).

Por outro lado, na varredura de potencial reversa, ou seja, no sentido anódico é possível verificar a formação de um pico de oxidação $E_{1_{pox}} = \sim 0,19$ V vs. Ag/AgCl em tampão fosfato 7,0 que pode estar relacionado a eletrooxidação da hidroxilamina e formação do correspondente grupo nitroso (R-NO). Em seguida, a partir da segunda varredura de potencial, observa-se um pico de redução $E_{2_{pred}} = \sim 0,13$ V vs.

Ag/AgCl em tampão fosfato 7,0 que pode estar relacionado a eletroredução reversível do grupo nitroso, e portanto, a formação do par redox R-NHOH/R-NO.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos obtidos nas 5 primeiras varreduras de potencial para um MIS-ECV/MWCNT-VTMS-4-NF antes da extração $\nu = 0,02 \text{ Vs}^{-1}$. $E_{\text{inicial}} = 0,5 \text{ V}$ e $E_{\lambda} = -1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, varredura no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0.

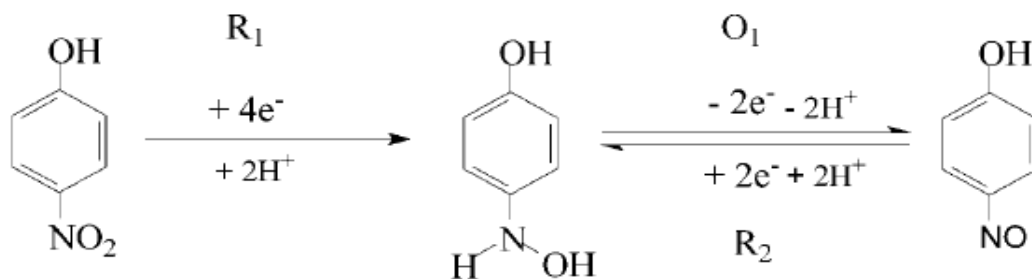


Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Percebe-se que no scan 01 não se observa o pico E_2 , pois a oxidação grupo nitro não houvera sido formado ainda, todavia após o scan 2, é possível perceber o pico E_2 , pois após a primeira varredura, o pico de oxidação do grupo nitro já havia sido formado. Nota-se também que aumentando a quantidade de varreduras de potencial (scan 1 a 5) há uma diminuição da corrente de pico de redução do $E1_{\text{pred}}$ e aumento da corrente da sonda eletroquímica R-NHOH/R-NO ($E1_{\text{pox}}/E2_{\text{red}}$), ratificando, portanto, que o analito está presente na matriz polimérica. Esse processo de ativação *in situ* do grupo nitro na superfície eletródica tem sido estudado por vários autores, do Grupo de Pesquisa em Analítica, Eletroanalítica e Desenvolvimento de Sensores (GPAES) do Instituto Federal de Alagoas (IFAL) e reportados na literatura científica (MANO e KUHN, 2001a; MUNTEANU et al., 2004;

MANO e KUHN, 2001b, LIMA et al., 2008a; LIMA et al., 2008b, SANTHIAGO et al., 2009 RADOI e COMPAGNONE, 2009; SANTHIAGO et al., 2009). O esquema 5, mostra a redução do grupo nitro para hidroxilamina, percebe-se que na redução do grupo nitro para a hidroxilamina são requeridos 4H^+ e 4e^- e para redução da hidroxilamina para o nitroso são requeridos 2H^+ e 2e^- .

Esquema 5 - Redução do grupo nitro para hidroxilamina

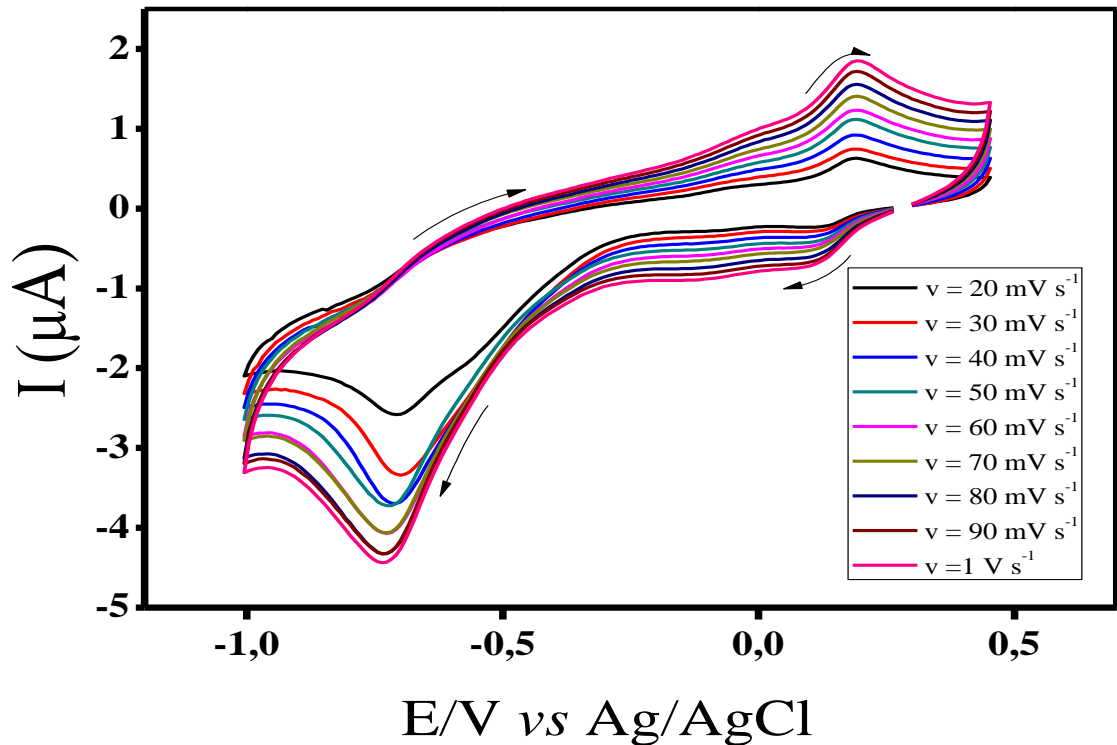


Fonte: MORAES, 2009.

O sucesso do processo de reconhecimento do analito (4-NF) depende fundamentalmente da eficiência da inserção do nitrofenol na matriz polimérica do MIS. Assim sendo, alguns ensaios representativos de voltametria cíclica para várias velocidades de varredura de potencial ($0,02 - 0,1 \text{ V s}^{-1}$) do eletrodo modificado e ativado foram realizados com intuito de provar que o analito estava de fato na superfície e não no seio da solução.

A partir da Figura 22 é possível verificar que o aumento da velocidade de varredura de potencial \underline{v} leva a um aumento tanto da corrente de pico de oxidação (I_{pox}) quanto da corrente de pico de redução (I_{pred}) do nitrofenol, o qual está relacionado ao par redox nitroso/hidroxilamina (R-NO/RHOH).

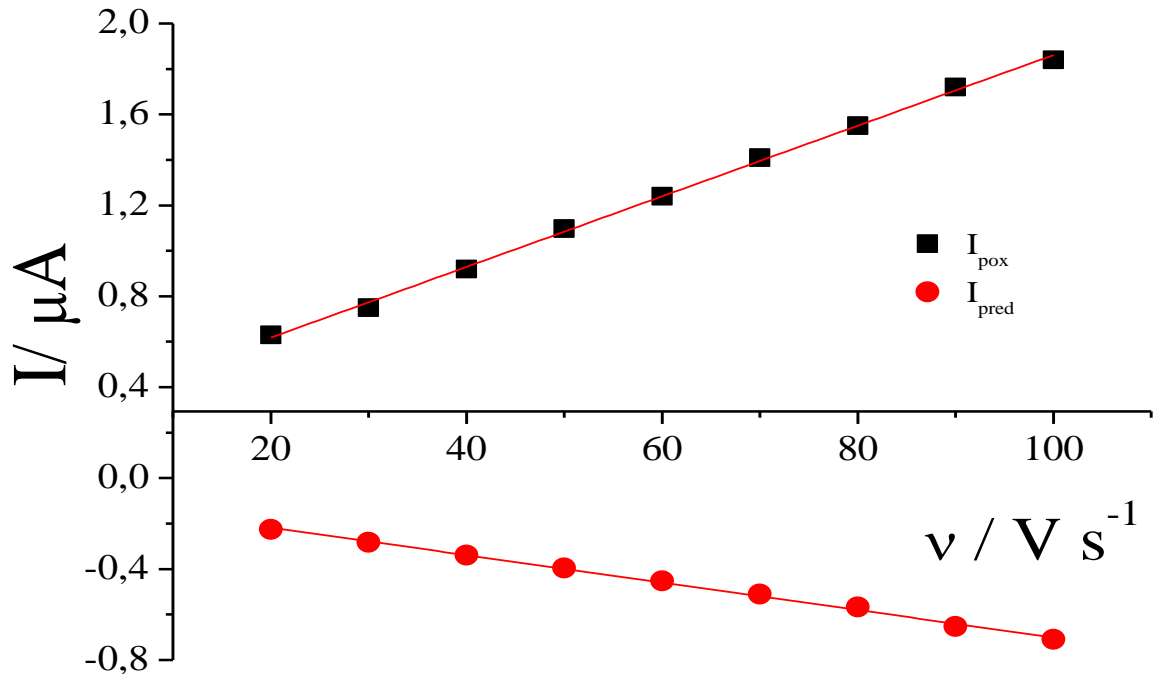
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos em MIS-ECV/MWCNT-VTMS-4-NF antes da extração e ativado em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0 em diferentes velocidades de varredura (20 a 100 mV s⁻¹), E_{inicial} = 0,5 V e E_f = -1,0 V vs. Ag/AgCl, varredura no sentido catódico.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

A observação de picos voltamétricos persistentes e bem definidos (Fig. 22) indica que o processo redox do par (R-NHOH/RNO) exibe características de espécies confinadas na plataforma nanoestruturada à base MIS-ECV/MWCNT-VTMS-4-NF antes da extração e ativado (LIMA et al., 2008a; LIMA et al., 2008b, SANTHIAGO et al., 2009 RADOI e COMPAGNONE, 2009; SANTHIAGO et al., 2009).

Figura 23 - Dependência da corrente de pico de oxidação (I_{pox}) e redução (I_{pred}) em função da velocidade de varredura de potencial (v) em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH 7,0.

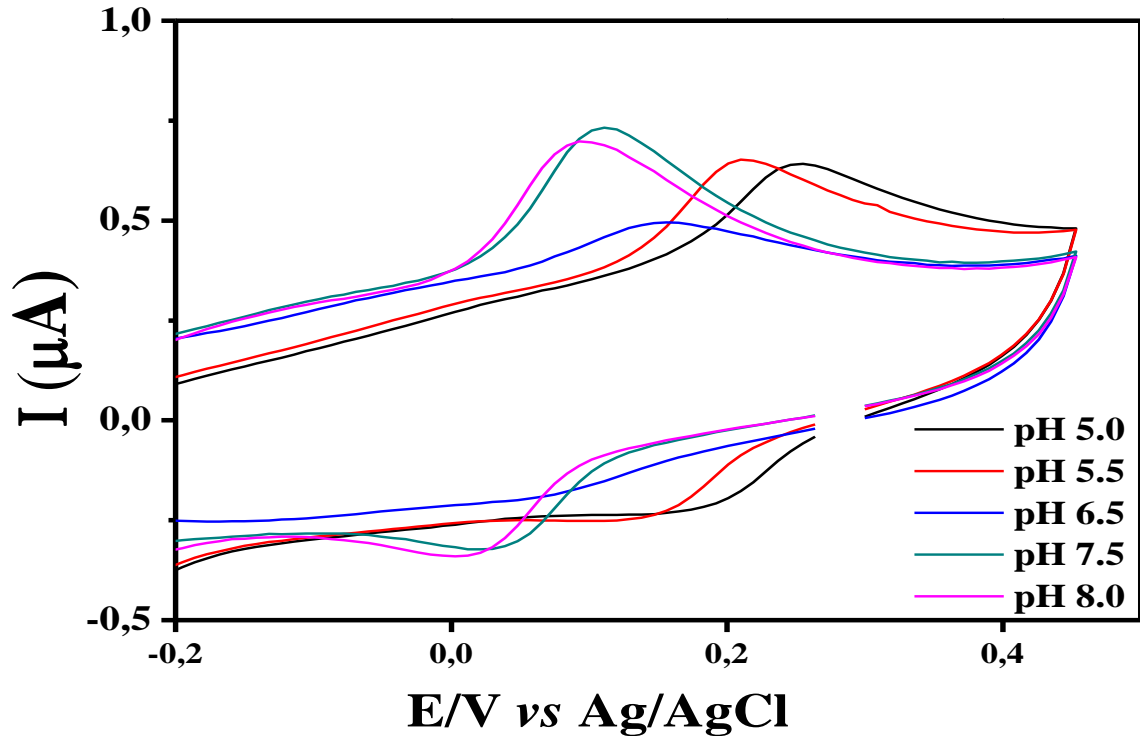


Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

A relação do E_{pox} em função do pH da solução foi avaliada na presença do analito (Fig. 23).

Outro ponto estudado foi a influência do pH da solução na resposta eletroquímica do MIS-ECV/MWCNT-VTMS-4-NF (Fig. 24) antes da extração e ativado usando solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ em pH de 5,0 a 8,0

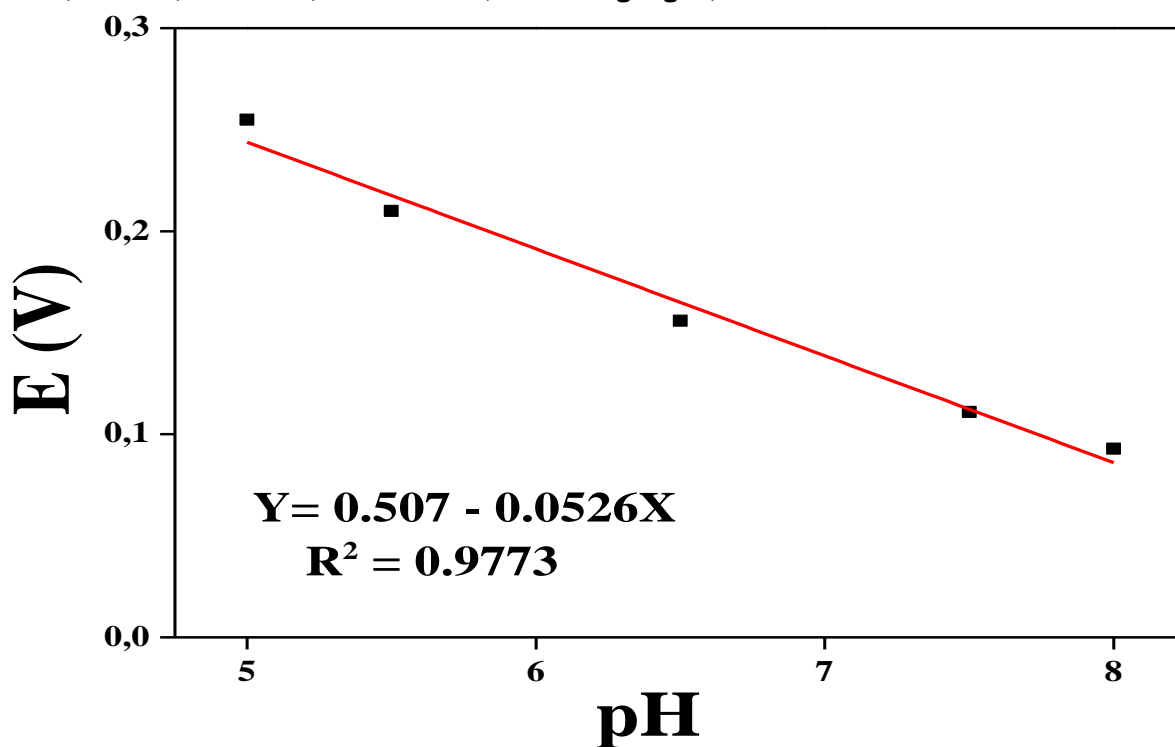
Figura 24 - Efeito do pH no comportamento redox. Voltamogramas cíclicos em ECV/MWCNT-VTMS-MIS-4-NF antes da extração e ativado em solução de tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{inicial}} = 0,5 \text{ V}$ e $E_{\lambda} = -1,0 \text{ V}$ vs. Ag/AgCl, varredura no sentido catódico.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Também foi possível verificar que o coeficiente angular (E_{pox}/pH) é de aproximadamente 52,2 mV / unidade de pH na faixa de pH de 5,0 a 8,0 (Fig.25). Este coeficiente angular é muito próximo para reações onde a razão e^-/H^+ , sendo igual a um ($59,2 (n_p/n_{e^-})$) mV / pH, sendo $n_p = n_{e^-}$ a 25 °C.

Figura 25 - Potencial de pico de oxidação (E_{pox}) em função do pH do ECV/MWCNT-VTMS-MIS-4-NF antes da extração e ativado em solução de tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$, $E_{\text{inicial}} = 0,5 \text{ V}$ e $E_{\lambda} = -1,0 \text{ V vs. Ag/AgCl}$, varredura no sentido catódico.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Logo, se considerarmos o número de elétrons igual a 2,0 (PATAI, 1996, LIMA *et al.*, 2008a; LIMA *et al.*, 2008b, SANTHIAGO *et al.*, 2009 RADOI e COMPAGNONE, 2009; SANTHIAGO *et al.*, 2009) para o processo de interconversão (R-NHOH/R-NO), bem como considerando o comportamento do potencial formal par redox Ia/Ic em função do pH da solução, há somente uma possibilidade para o pH entre 5,0 e 8,0, ou seja, o número de prótons envolvidos neste processo deve ser também 2,0 como pode ser observado em alguns trabalhos reportados na literatura científica (YOGESWARAN e CHEN, 2007; SANTHIAGO *et al.*, 2009).

Neste contexto, esses resultados indicam que o processo de transferência de elétrons está de fato relacionado ao par nitroso/hidroxilamina proveniente da redução irreversível do grupo nitro presente na molécula alvo, indicando, portanto, que o 4-NF está confinado na superfície do eletrodo modificado com o polímero

impresso molecularmente à base de siloxano. Após a caracterização eletroquímica do eletrodo modificado, outros ensaios foram estrategicamente selecionados para estudar o comportamento morfológico da matriz polimérica antes e após o processo de extração do analito.

Nesta perspectiva, inicialmente os estudos de microscopia eletrônica de varredura foram selecionados e estes são descritos a seguir.

5.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

Com o objetivo de verificar a morfologia das plataformas e suas respectivas superfícies, foram realizadas observações por microscopia eletrônica de varredura (MEV). É importante conhecer a variedade de tamanhos de partículas dos polímeros e técnicas como a microscopia eletrônica são capazes de fornecer informações sobre geometria e tamanho das partículas. Estes dados são altamente importantes, uma vez que o tamanho de partícula está entre outros, correlacionado com a capacidade de religamento da molécula alvo.

Quanto menores as partículas, maior a razão superfície/volume dos polímeros que resulta em superfície de ligação mais disponível e maior chance de ligação a moléculas alvo. Outro dado importante é que diferentes técnicas de polimerização levam a diferentes tamanhos de partículas (DE MIDELEER *et al.* 2016).

Neste sentido, várias micrografias foram obtidas via MEV para diferentes ampliações. A partir da Fig. 27 e 28, é possível verificar que as amostras do NIS e MIS apresentam formas e tamanhos diferentes. Na Fig. 27a e 28a, os tamanhos podem variar de alguns μm até 0,2 mm, obtidos pelo detector elétron secundário (SE), distância de trabalho (WD) de aproximadamente 40 mm e ampliação de 13x e 27x, respectivamente.

No intuito de verificar as diferenças morfológicas dessas amostras NIS e MIS antes e após o processo de extração várias ampliações foram feitas de 237x até 11100x (Fig. 27 e Fig. 28). Observa-se que a superfície do polímero impresso na ausência do analito alvo é relativamente mais polida, independentemente das ampliações apresentadas.

Além disso, essa constatação fica mais evidente ainda quando se compara essas micrografias com as do polímero impresso na presença do analito alvo antes e após extração Fig. 26 e Fig. 27, respectivamente.

Assim, quando se compara os aspectos morfológicos das micrografias nas mesmas magnificações apresentadas na Figura 26 e 27 evidenciando-se, portanto, uma superfície mais rugosa (contraste topográfico) para o MIS que pode estar relacionada a impressão do 4-nitrofenol no sítio seletivo da matriz polimérica. Estes resultados corroboram com vários artigos reportados recentemente na literatura científica com foco nos polímeros impressos (ROLAND, 2016, DE MIDDELEER *et al.*, 2016, NETO *et al.*, 2011; LIMA *et al.*, 2008a; LIMA *et al.*, 2008b, SANTOS *et al.*, 2009, ROLAND, 2016).

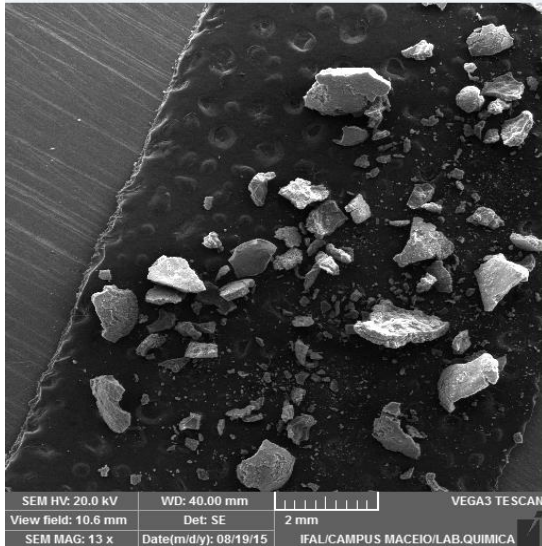
Em seu artigo, De Middeller discute sobre uma visão geral das técnicas de caracterização de alguns polímeros impressos molecularmente. Alguns métodos de caracterização morfológica para análise de tamanho de partícula dos MIP's são descritos. A este respeito, o autor especifica que a caracterização superficial das partículas do MIP é de grande importância para investigar a área superficial e as características tamanho / volume dos poros, uma vez que estes parâmetros afetam obviamente o (re)ligamento dos analitos alvo (MIDDELEER *et al.*, 2016).

SANTOS em seu artigo, também compara as diferenças entre o MIP e NIP, descreve que havia diferenças substanciais na morfologia entre o MIP e o NIP. O NIP teve uma estrutura mais “uniforme” com pequenas cavidades e área superficial do que as do MIP, o que indica que o aumento da área de superfície de MIP foi por causa da impressão molecular e de que MIP tende a ter áreas de superfície maiores do que o NIP correspondente (SANTOS *et al.*, 2009).

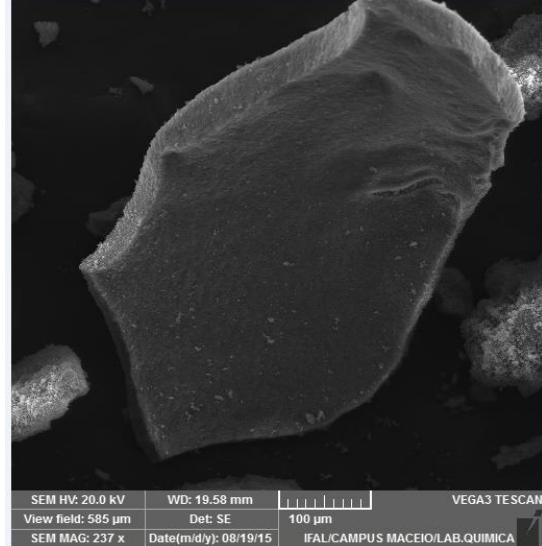
Os autores supracitados descrevem em seus trabalhos as características morfológicas observadas no nas figuras 26, 27 e 28, quando se compara os MIPs.

Figura 26 - Micrografias Eletrônicas de Varredura do polímero impresso na ausência do analito alvo (NIS) (a) 13x, (b) 237x, (c) 420x, (d) 996x, (e) 1,29 kx, (f) 2,00 kx, (g) 2,07 kx, (h) 3,45 kx.

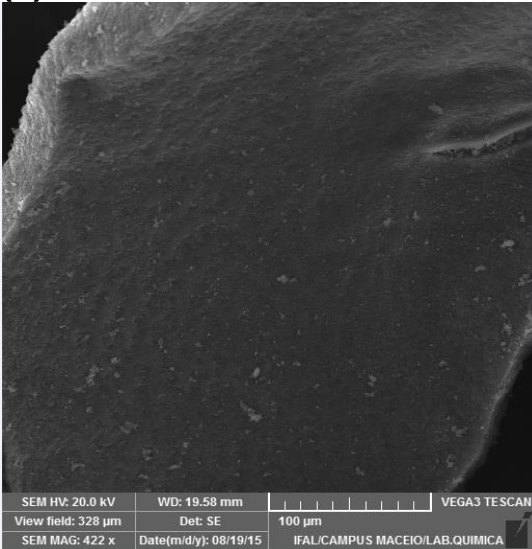
(a)



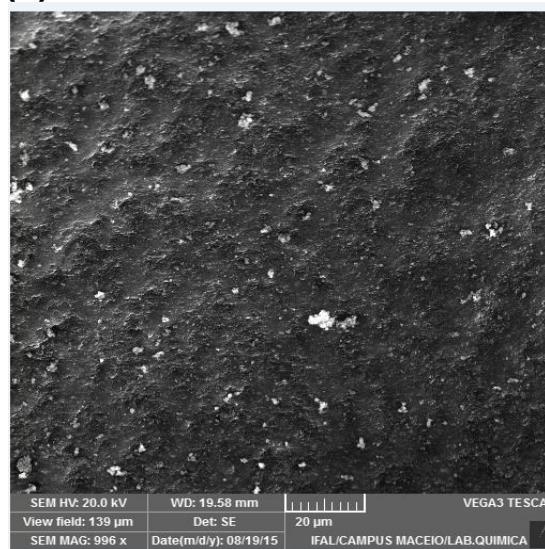
(b)



(c)

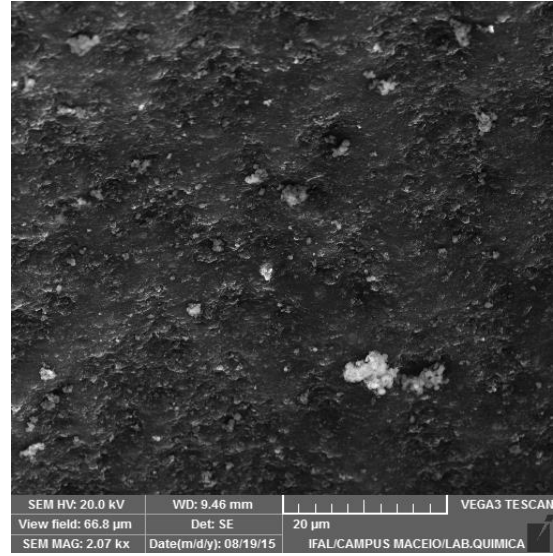
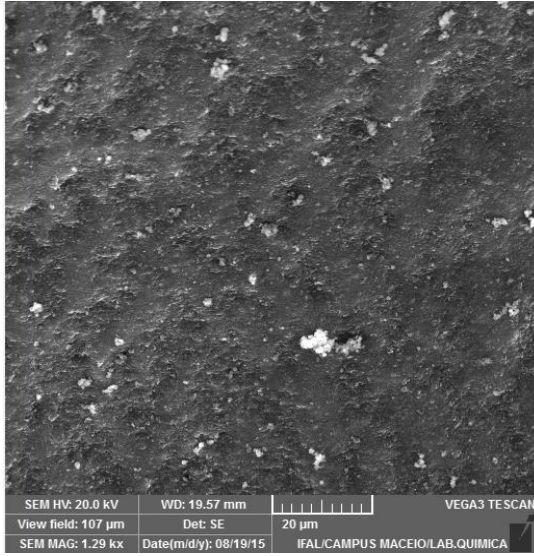


(d)



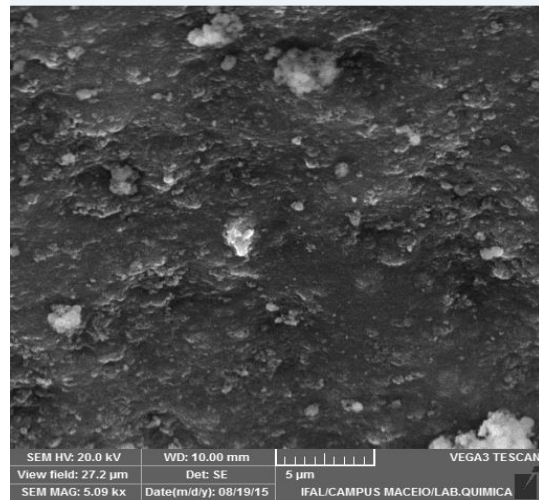
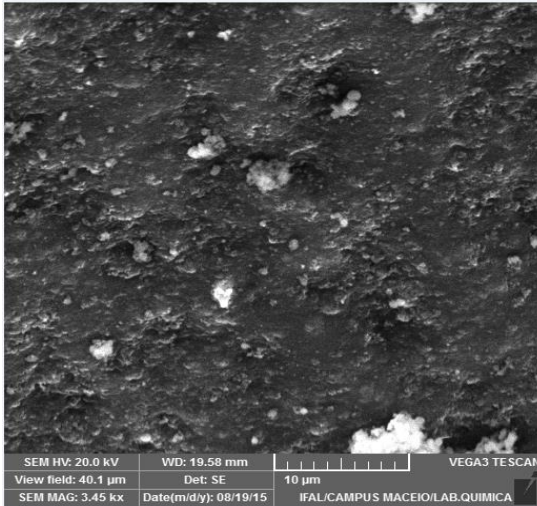
(e)

(f)



(g)

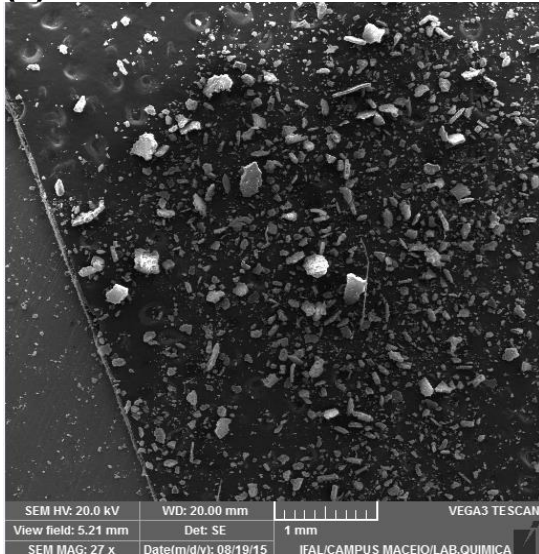
(h)



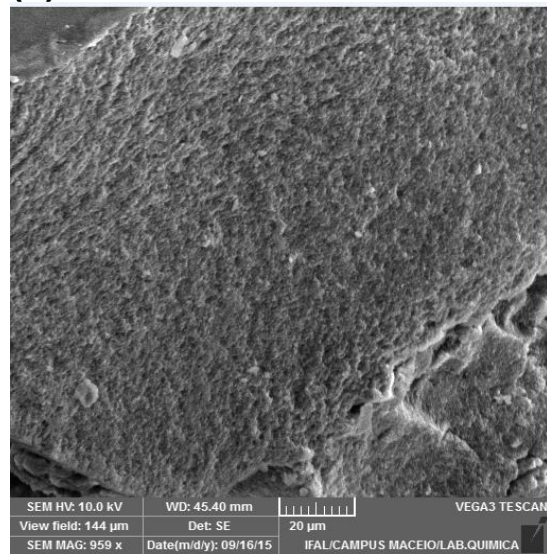
Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Figura 27 - Micrografias Eletrônicas de Varredura do polímero impresso antes da extração do analito alvo (MIS) (a) 13x, (b) 237x, (c) 420x, (d) 996x, (e) 1,29 kx.

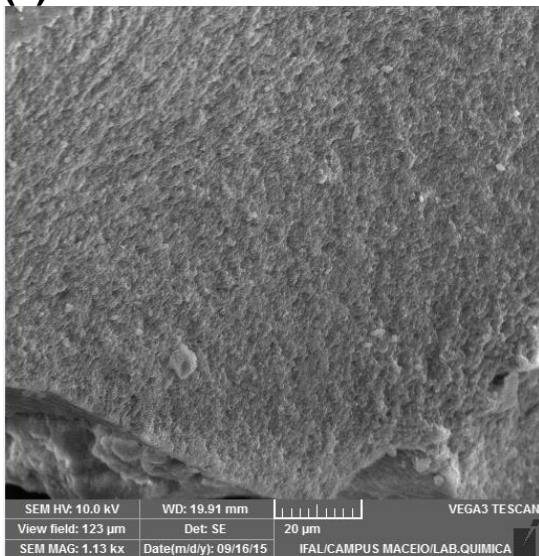
(a)



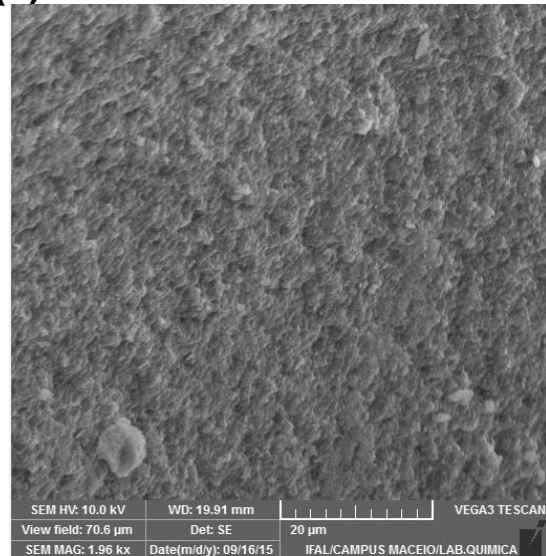
(b)



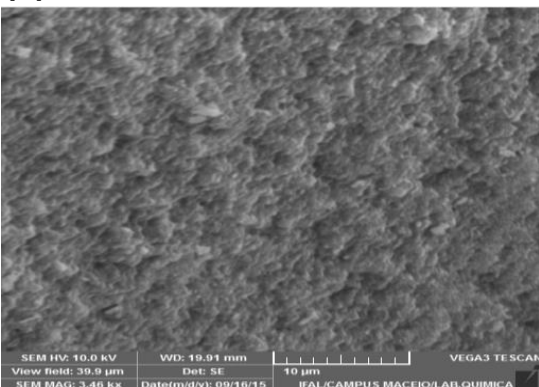
(c)



(d)

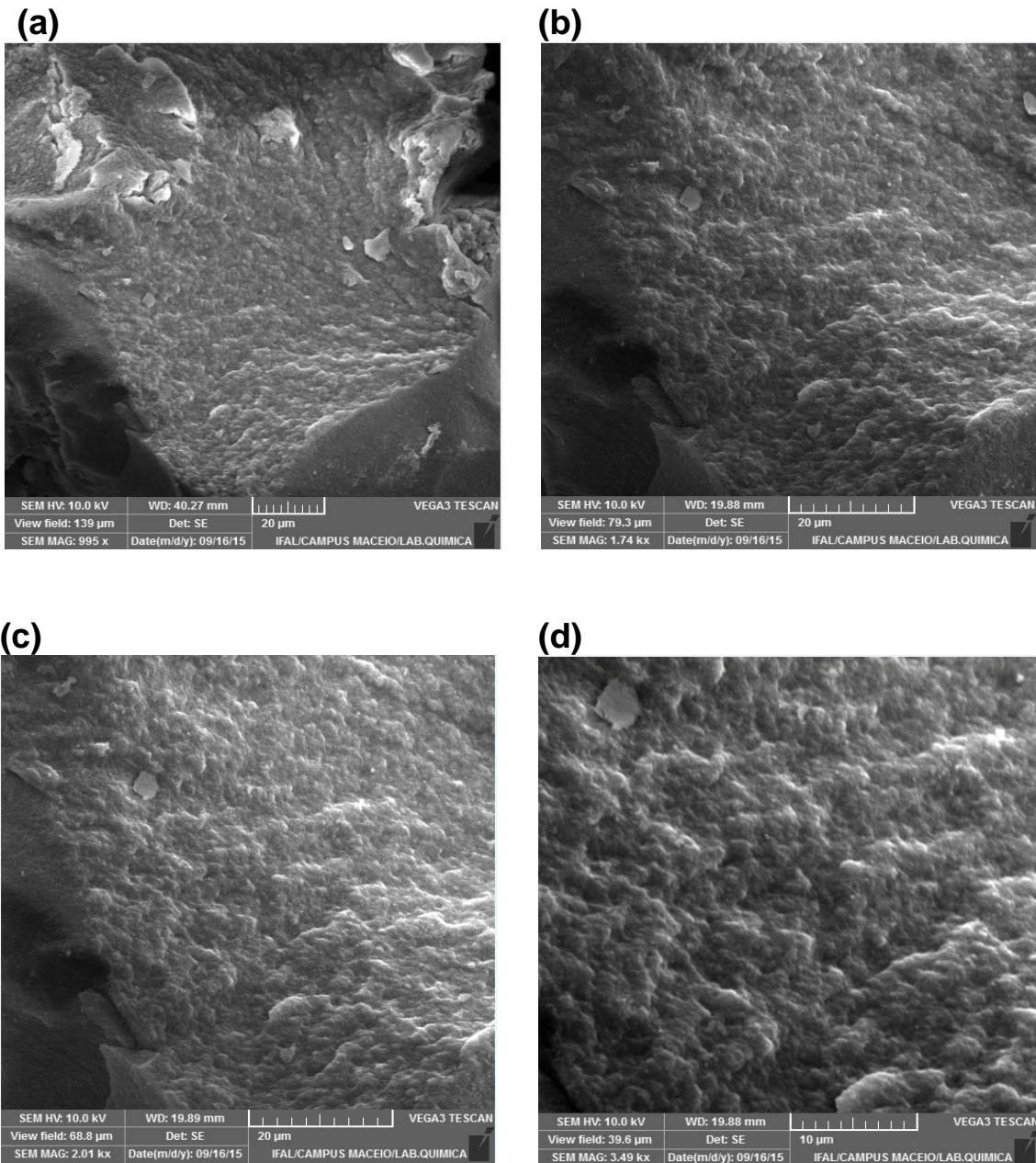


(e)



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Figura 28 - Micrografias Eletrônicas de Varredura do polímero impresso depois da extração do analito alvo (a) 13x, (b) 237x, (c) 420x, (d) 996x.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

5.3 Caracterização Termogravimétrica

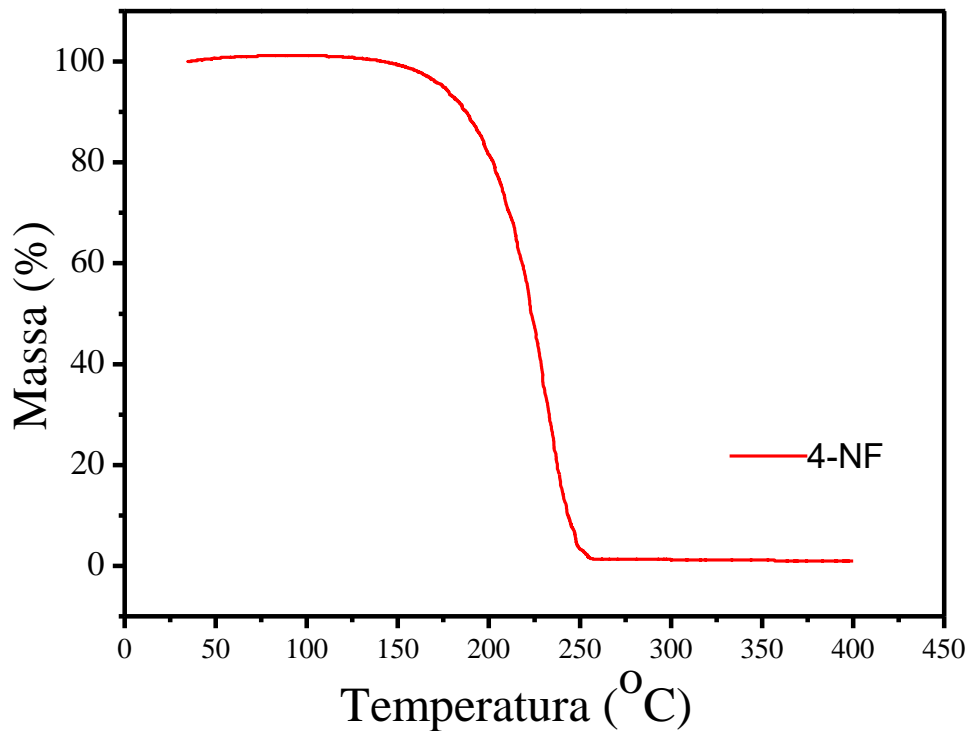
Dando continuidade ao processo de caracterização dos polímeros impressos via tecnologia dos siloxanos tanto na ausência como na presença do 4-nitrofenol, optou-se por realizar ensaios com foco nos métodos termoanalíticos no intuito de estudar a estabilidade térmica dos materiais, bem como verificar como o analito alvo se comporta nos sítios das matrizes desenvolvidas.

As análises termogravimétricas a partir de suas respectivas curvas de perda ou ganho de massa em função da temperatura, permite tirar conclusões sobre a estabilidade térmica da amostra, sobre a composição e estabilidade dos compostos intermediários, sobre a composição de resíduo (solventes, monômeros que não reagiram no processo de síntese), sendo que várias classes de materiais (polímeros, cerâmicas, etc.) podem ser investigados pelo uso dessas técnicas.

Assim, a janela de estabilidade térmica obtida, permite informações sobre a faixa de temperatura em que o MIS desenvolvido, por exemplo, pode ser aplicado. Portanto, estas informações podem revelar a necessidade de mudanças estratégicas para otimização dos protocolos de síntese dos polímeros impressos MIS e NIS. (DE MIDDELEER *et al.*, 2016).

Inicialmente, foi obtido uma curva térmica do padrão 4-nitrofenol (molécula alvo) para determinar a temperatura de decomposição do mesmo e realizar o mapeamento na rede do polímero impresso MIS (antes e após processo de extração) e NIS. A partir da Figura 29, observa-se o perfil térmico para decomposição do padrão 4-nitrofenol.

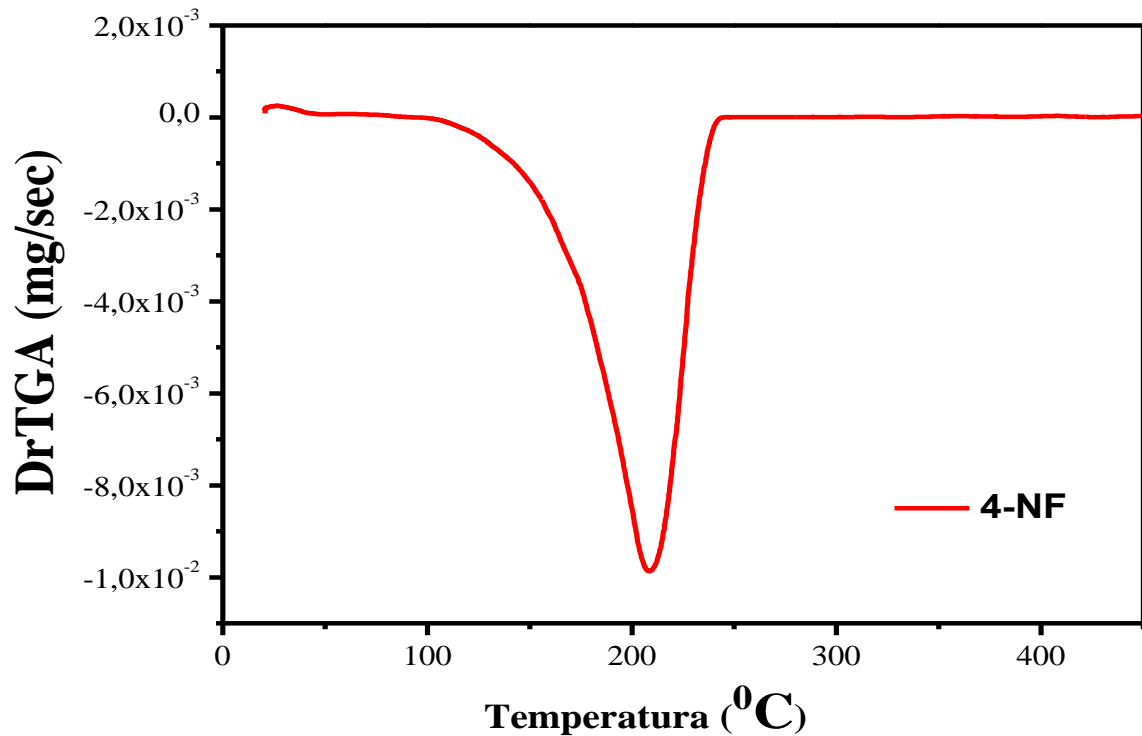
Figura 29- Termograma do 4-nitrofenol. Condições: Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de gás $\text{N}_{2(\text{g})}$ de 50 mL min^{-1} de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Assim, na curva de análise térmica do 4-nitrofenol há uma perda de massa de ~100% na faixa de temperatura entre $\sim 150^{\circ}\text{C}$ e $\sim 250^{\circ}\text{C}$. Essa perda de massa fica mais evidente quando se analisa a primeira derivada da curva térmica (Fig.30), ou seja, a derivada da variação de massa em relação ao tempo (dm/dt) observando um único pico intenso e definido em $\sim 225^{\circ}\text{C}$.

Figura 30 – Derivada do 4-nitrofenol. Condições: Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de gás $\text{N}_{2(g)}$ de 50 mL min^{-1} de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Alguns autores como DE MIDDELEER, descrevem o uso de TGA especialmente para estudar a estabilidade térmica e comparar MIS e NIS, o autor menciona que as características de degradação das partículas no MIS e no NIS são semelhantes. No entanto, outras pesquisas indicaram que a análise termo gravimétrica (TGA) pode ser uma ferramenta para provar fenômenos de impressão molecular, uma vez que a impressão aumenta a estabilidade térmica.

Semelhante ao que é mencionado para a distinção entre MIS e NIS, nenhum consenso pode ser encontrado na literatura, pois por um lado, autores reivindicam partículas lixiviadas e não lixiviadas para resultar em padrões TGA semelhantes.

Na Figura 31, observa-se o perfil térmico para decomposição do NIS e MIS antes e após o processo de extração. A curva de análise térmica do NIS apresenta três regiões de perda de massa, sendo a primeira de 5% entre a temperatura entre 25°C e 100°C , a segunda de 10% entre 100°C e 300°C e a terceira de 25% na faixa de temperatura entre 300°C e 600°C .

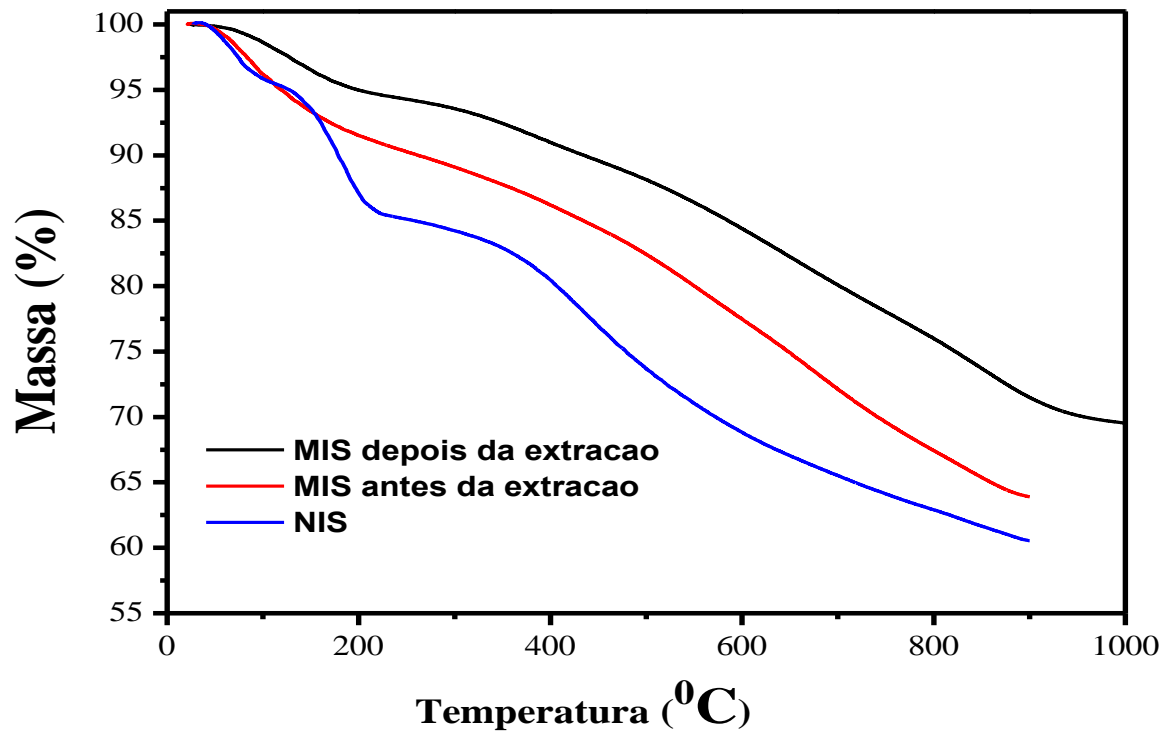
Essas perdas de massas ficam mais nítidas quando se analisa o dado da derivada da curva térmica apresentado na Figura 32 que aponta três picos intensos e definidos. Assim, o 1º pico de perda de massa para o NIS pode estar relacionado a vaporização dos produtos de reação, como por exemplo, água e etoxietanol como observado nos dados de FTIR discutidos nesta dissertação, o 2º e 3º picos podem estar relacionados com APTMS e TEOS também presentes no FTIR, respectivamente, que estão retidos no ormosil e não reagiram durante o processo de polimerização (DA COSTA SILVA E AUGUSTO, 2006; SARDON *et al.*, 2012; LIAO *et al.*, 2016).

Neste contexto, o MIS, independentemente do processo de extração, apresenta também quando comparado ao NIS a mesma faixa de temperatura entre 25°C e 100°C que é representado pelo 1º pico da derivada da curva térmica, sendo esta perda de massa atribuída aos voláteis (EtOH, H₂O) presentes na rede polimérica (Fig. 32).

Além disso, quando se compara os perfis térmicos do MIS e NIS, verifica-se que há uma estabilidade térmica na faixa de temperatura estudada entre 150°C e 900°C mais acentuada em favor do MIS. A razão para esta estabilidade pode está centrada na inserção do 4-nitrofenol na matriz polimérica como pode ser também observado em artigos reportados na literatura científica (MIDDELEER *et al.*, 2016; ABU-SURRAH e AL-DEGS, 2010; LIAO *et al.*, 2016).

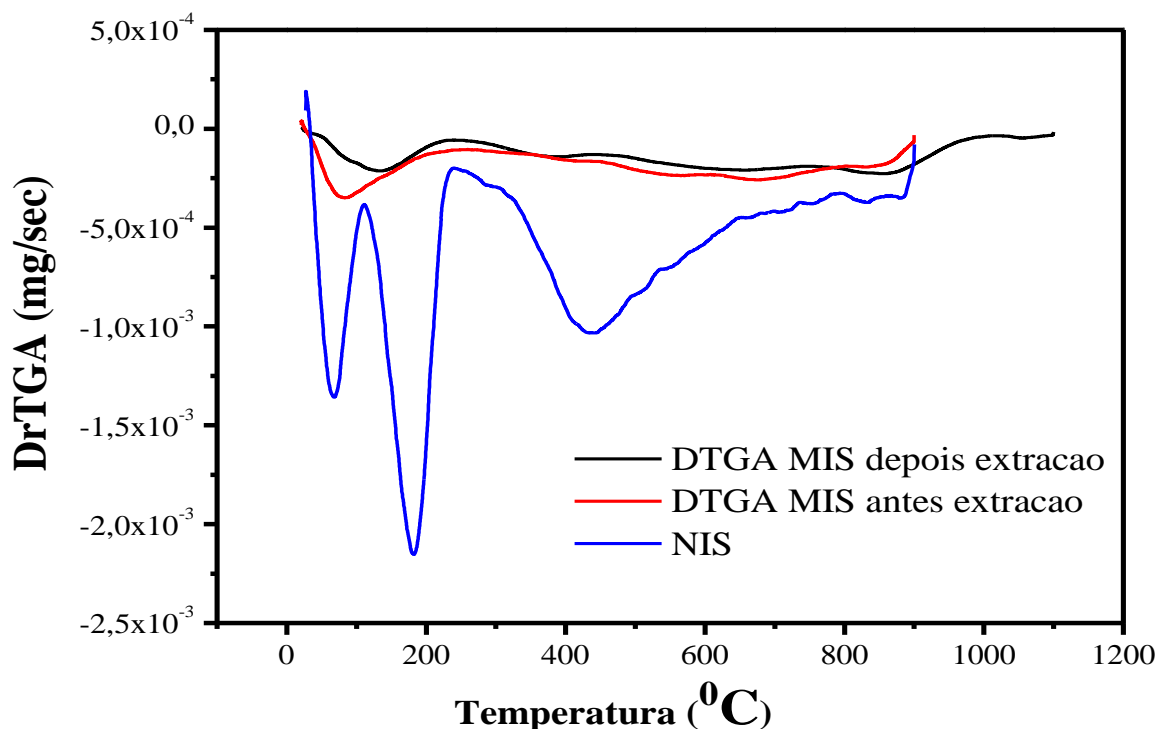
Por outro lado, quando se compara o MIS antes e após o processo de extração há um aumento na estabilidade térmica após a extração do 4-nitrofenol, indicando, portanto, que pode ter ocorrido uma degradação do analito alvo no polímero impresso molecularmente (DE MIDDELEER *et al.*, 2016; LIAO *et al.*, 2016). Esses dados podem ser relacionados diretamente aos dados eletroquímicos os quais demonstraram que o 4-nitrofenol estava presente no MIS.

Figura 31- Termograma MIS e NIS. Condições: Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de gás $\text{N}_{2(\text{g})}$ de 50 mL min^{-1} de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Figura 32 - Derivada NIS e MIS antes e depois da extração. Condições: Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de gás $\text{N}_{2(g)}$ de 50 mL min^{-1} de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

5.4 Caracterização no FTIR

Na tentativa de elucidar ainda mais os componentes presentes na síntese da matriz polimérica, optou-se por estudo de espectroscopia no infravermelho com transformada de Forrier (FTIR) dos polímeros impressos na ausência e presença do 4-nitrofenol.

A análise por Infravermelho pode ser aplicada para proporcionar informação relativa aos grupos funcionais que estão presentes numa determinada molécula.

Como as moléculas e suas ligações covalentes entre átomos são propensas a vibrações (alongamento, flexão) a radiação IR incidente leva a um aumento na vibração. Caso ocorra adsorção, uma menor intensidade de IR atinge o detector que

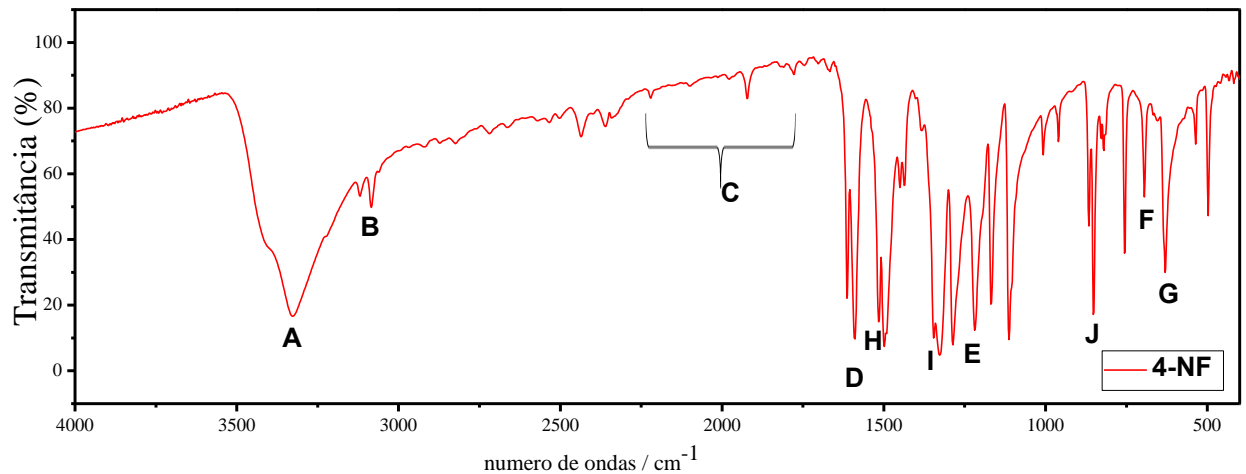
resulta em uma banda a esse comprimento de onda específico ou faixa de comprimento de onda (DE MIDDELEER *et al.*, 2016).

Inicialmente, para confirmar que o 4-nitrofenol estava de fato nos sítios do polímero impresso foi feito um ensaio espectroscópico com o padrão do 4-nitrofenol, bem como validar os ensaios de caracterização das matrizes poliméricas.

A partir da Figura 33 é possível verificar o espectro do IR, bem como suas respectivas bandas do 4-nitrofenol. Assim, as bandas características dos espectros de fenóis provêm da deformação axial de O-H e de C-O (SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000; PAVIA *et al.*, 2010, YILDIRIM *et al.*, 2017) portanto, a deformação axial de O-H, larga, em ligação de hidrogênio intermolecular é observada em 3326 cm^{-1} **(A)**

Além disso, a deformação axial de C-H em aromáticos é também observado em 3080 cm^{-1} **(B)**, harmônicas ou bandas de combinação entre 1810 cm^{-1} e 1746 cm^{-1} **(C)**, deformação axial de C=C do anel em 1595 cm^{-1} , 1499 cm^{-1} **(D)**, deformação axial de C-O em 1224 cm^{-1} **(E)**, deformação angular fora do plano de C=C do anel em 690 cm^{-1} **(F)**, deformação angular fora do plano de O-H em ligação de hidrogênio em 650 cm^{-1} **(G)**, deformação axial assimétrica de (N=O)₂ (ArNO₂) em 1523 cm^{-1} **(H)**, deformação axial simétrica de (N=O)₂/ArNO₂ em 1347 cm^{-1} **(I)**, e deformação axial de C-N de ArNO₂ em 852 cm^{-1} **(J)**. (SILVERSTEIN E WEBSTER, 2000; YILDIRIM *et al.*, 2017).

Figura 33 - Espectro do FTIR do padrão 4-nitrofenol na faixa de 4.000-400 cm^{-1} em pastilhas de KBr.



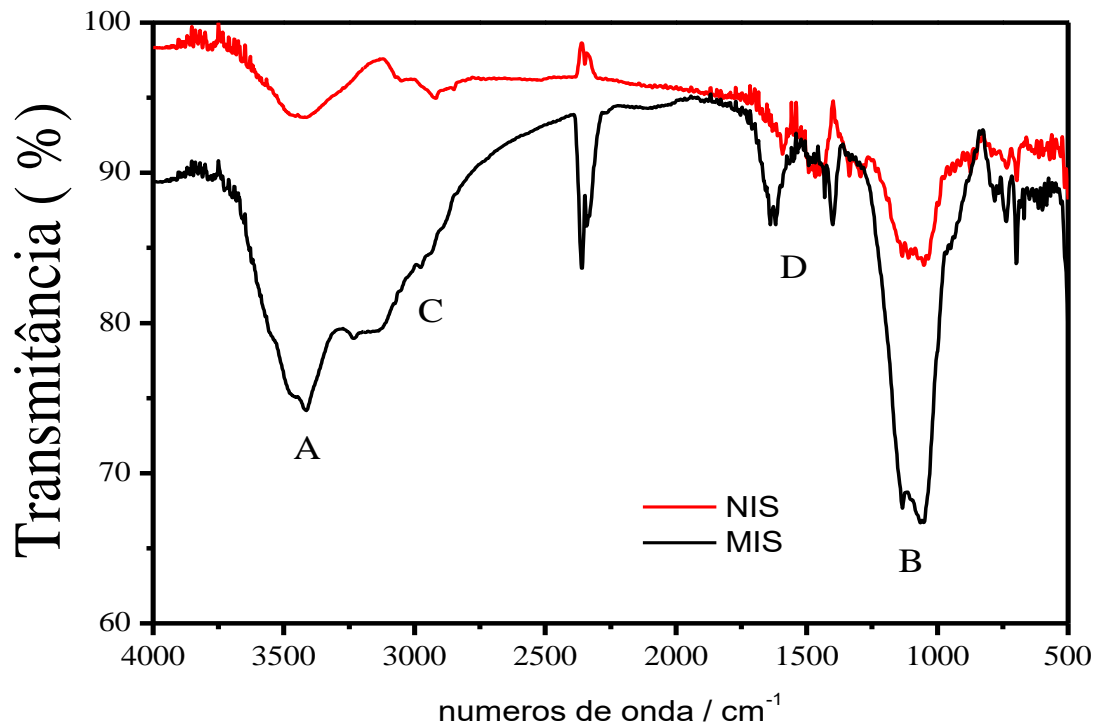
Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

No espectro de IR do padrão foram observadas as bandas características dos grupos funcionais presentes na molécula do 4-nitrofenol. A razão para o estudo das bandas do padrão diz respeito à necessidade de se verificar o comportamento da referida molécula na matriz polimérica, e, garantir que o processo de síntese na presença do analito foi efetivado com sucesso, bem como verificar também se há possibilidade de correlacionar estrategicamente as técnicas usadas nesta dissertação ou selecionar que técnica (as) possam ratificar a inserção do analito alvo na matriz polimérica. Portanto, foram registrados alguns espectros tanto na presença quanto na ausência do 4-nitrofenol no polímero impresso molecularmente.

A partir da Figura 34, observa-se que não há diferenças significativas entre os espectros do polímero impresso (MIS) e não impresso (NIS). As características espectrais são consistentes com as da sílica definidas pelos grupos do aminopropil ($(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$), que é o produto final esperado para o processo do sol-gel.

Além disso, a semelhança dos dados espectrais indica que a presença 4-nitrofenol durante o processo de hidrólise e poli condensação não alterou a composição química do ormosil (*organically modified silicates*) - Sílicas Organicamente Modificadas ou híbrido Inorgânico-orgânico, VALDEZ *et al.*, 2004 - como previsto na natureza do processo de impressão não covalente (MIDDLEER *et al.*, 2016; SILVA e AUGUSTO, 2006; FARRINGTON e REGAN, 2009).

Figura 34 - Espectro de infravermelho do MIS e do NIS na faixa de 4.000-400 cm^{-1} em pastilhas de KBr.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Na região de 3700-3100 cm^{-1} observa-se uma deformação alongamento devido a água residual e deformação de Si-OH não condensados (**A**). A banda observada nas amostras em $\sim 1050 \text{ cm}^{-1}$ é indicativo de deformação de Si-O (**B**), enquanto que as bandas em 2920 cm^{-1} podem ser atribuídas à deformação de metil-C-H (**C**). Os géis contêm ambos uma pequena banda a $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ (**D**). Isto pode ser atribuído à incorporação do grupo amina do silano APTMS (monômero funcional).

Neste sentido, como pode ser observado nos espectros de infravermelho, não há diferenças quando se compara as bandas dos respectivos grupos funcionais, comprovando, portanto, que a presença ou ausência do analito alvo na matriz polimérica não altera a composição química do polímero impresso, ou seja, qualquer diferenciação entre as propriedades MIS e NIS deve estar relacionada às diferenças nos aspectos estruturais e morfológicos. Além disso, não se observa bandas características do padrão 4-nitrofenol nos espectros de infravermelho tanto do MIS quanto do NIS.

Os resultados de infravermelho reportados por MIDDLEER *et al.*, 2016 seguem na mesma linha dos resultados discutidos nesta dissertação. Os autores estudaram a partir de uma revisão de vários artigos reportados na literatura científica que no geral não há possibilidades de se comprovar via IR a inserção do analito na matriz polimérica.

DA COSTA SILVA e AUGUSTO, 2006 desenvolveram um polímero impresso à base de siloxanos (APTMOs, TEOS, etc.) tendo a cafeína como analito para fins cromatográficos e constataram também que os espectros de infravermelho são de fundamental importância para demonstrar que as matrizes não sofrem modificações do ponto de vista químico, apenas estrutural e morfológico.

FARRINGTON e REGAN, 2009 reportam um estudo de polímeros impresso molecularmente tendo como monômeros funcionais os silanos e ibuprofeno como analito. O foco do estudo centra-se nos fatores que influenciam a seletividade no processo de reconhecimento do analito. Portanto, esses dados também corroboram com as particularidades observadas nos registros dos espectros de infravermelho observados na presente dissertação e em outros artigos como em FIDALGO e ILHARGO, 2001; DAVAR e SHAYAN, 2017; FAN *et al.*, 2017; KAPOOR *et al.*, 2015, SU *et al.*, 2012.

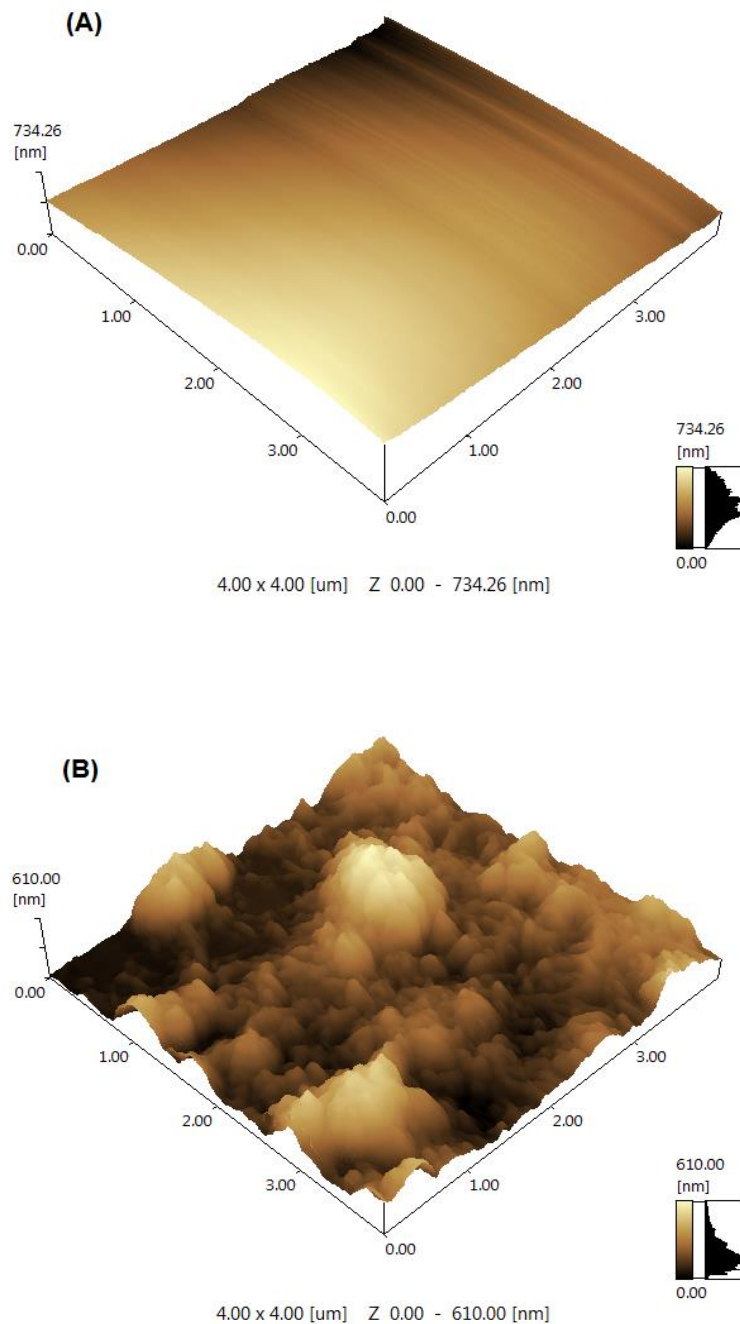
5.5 Microscópio de Força Atômica (AFM)

Para estudar o sucesso da impressão molecular na superfície do eletrodo, o AFM também é aplicado para distinguir entre o MIP e o NIP. Além disso, vários artigos de pesquisa confirmam que o AFM pode ser usado para visualizar o revestimento bem sucedido e deposição de partículas MIP em superfícies, uma vez que a imobilização também resulta em superfícies mais ásperas. Além disso, utilizando o AFM, pode-se avaliar a homogeneidade da impressão ou partículas do MIP sobre superfícies que é de grande importância, se estes materiais foram utilizados em diferentes aplicações para detectar analitos de interesse. A fim de obter uma vista completa de uma determinada superfície. (DE MIDDLEER *et al.*, 2016).

As imagens obtidas pelo AFM (figura 35) mostram a diferença morfológica entre o MIS e o NIS, corroborando com as imagens obtidas pelo microscópio

eletrônico de varredura que mostra uma superfície mais rugosa para o MIS que pode estar relacionada a impressão do 4-nitrofenol no sítio seletivo da matriz polimérica (ROLAND, 2016, DE MIDDELEER *et al.*, 2016, NETO *et al.*, 2011; LIMA *et al.*, 2008a; LIMA *et al.*, 2008b, SANTOS *et al.*, 2009, ROLAND, 2016).

Figura 35 - Imagem AFM da superfície do eletrodo modificado (A) NIS, (B) MIS.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

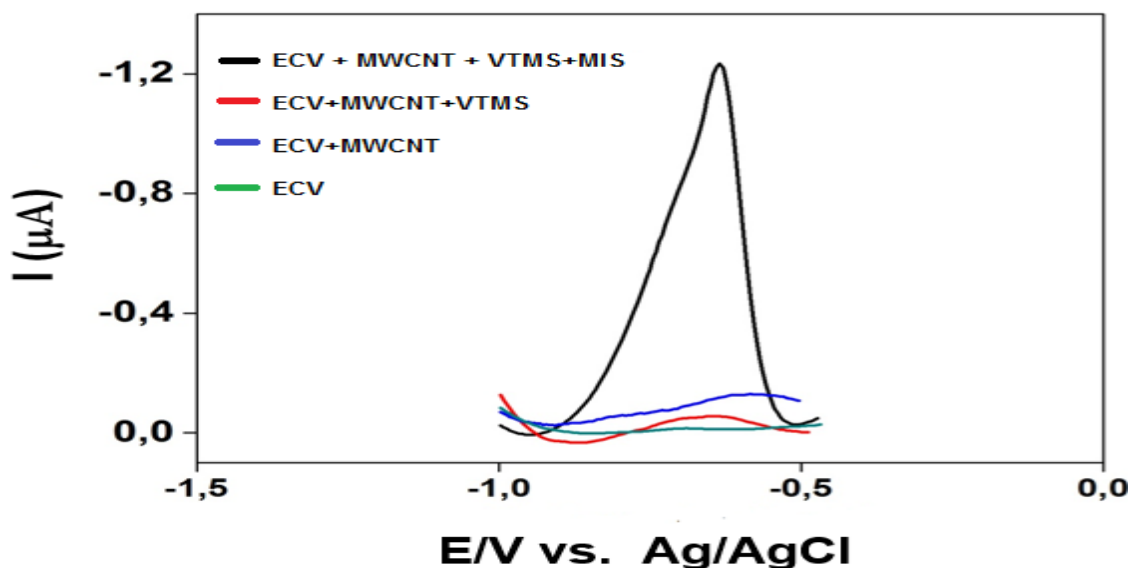
5.6 Caracterização Eletroanalítica

Para verificar se a fase sensora formada por ECV/MWCNT/VTMS/MIS-4-NF de fato estava sendo responsável pela resposta frente ao analito (capacidade de reconhecimento do 4-nitrofenol), foram realizados alguns testes também com a plataforma apenas na presença de ECV, ou ECV/MWCNT, ou ECV/MWCNT/VTMS.

A partir do gráfico da Figura 36, é possível observar que não há resposta (redução) do analito tanto quando no uso do eletrodo não modificado (ECV), quando no uso do eletrodo de carbono vítreo modificado apenas com nanotubos de carbono (ECV/MWCNT).

Por outro lado, quando a superfície de carbono vítreo é modificada com MWCNT/VTMS/MIS observa-se uma corrente de redução característico do grupo nitro presente na molécula do 4-nitrofenol, e, portanto, evidenciando alta sensibilidade e estabilidade, garantindo, assim, o sucesso da plataforma nanoestrutura desenvolvida para detecção e quantificação do 4-nitrofenol. Este comportamento sugere que há um efeito sinérgico da camada MIS com MWCNTs-VTMS.

Figura 36 - Respostas de VPD do ECV (GCE), ECV/MWCNT, ECV/MWCNT/VTMS e o sensor ECV/MWCNT/VTMS/MIS-4NF. Eletrólito suporte: PBS 0,1 mol L⁻¹, pH7. Velocidade de varredura de potencial (v): 0,02 V s⁻¹.

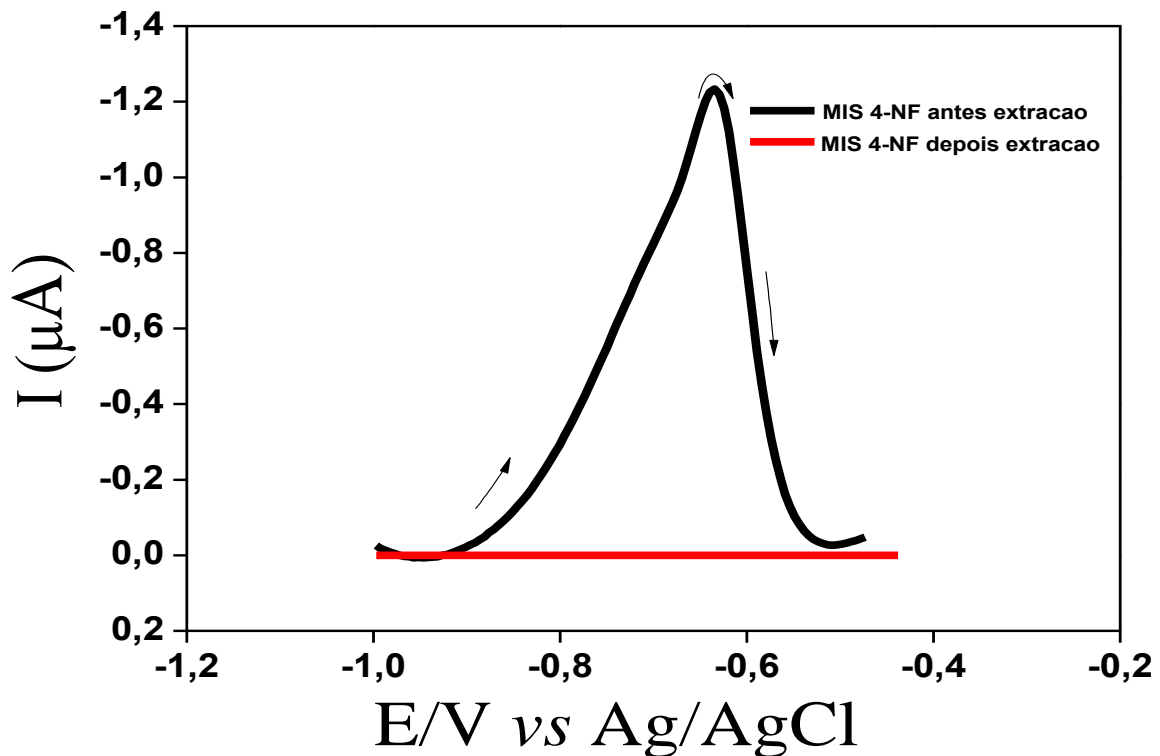


Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Isto é possível porque durante a formação da rede de siloxano, o 4-nitrofenol está associado com os monômeros funcionais no sol de alcóxidos silanos. Esta interação define o tamanho e a orientação das funções químicas da cavidade impressa, induzindo assim a cavidade específica funcionalizada para a ligação. A pequena quantidade de ligações inespecíficas resulta da fraca interação do 4-nitrofenol com os grupos silanol ou amina distribuídos aleatoriamente no filme de siloxano sem orientação pré-definida.

Para uma melhor avaliação quantitativa, resposta típica de VPD para o sensor 4NF/MIS é mostrada na Figura 37. O eletrodo apresentou um pico cátodico em $\sim 0,6$ V vs. Ag/AgCl, antes da completa extração do analito. A fim de investigar a capacidade de religamento do sensor 4-NF/MIS, o analito foi extraído mais de 30 vezes com ácido metanol/ácido acético (9:1, v/v) até que nenhuma resposta de corrente fosse observada o que indica a extração efetiva de moléculas alvo.

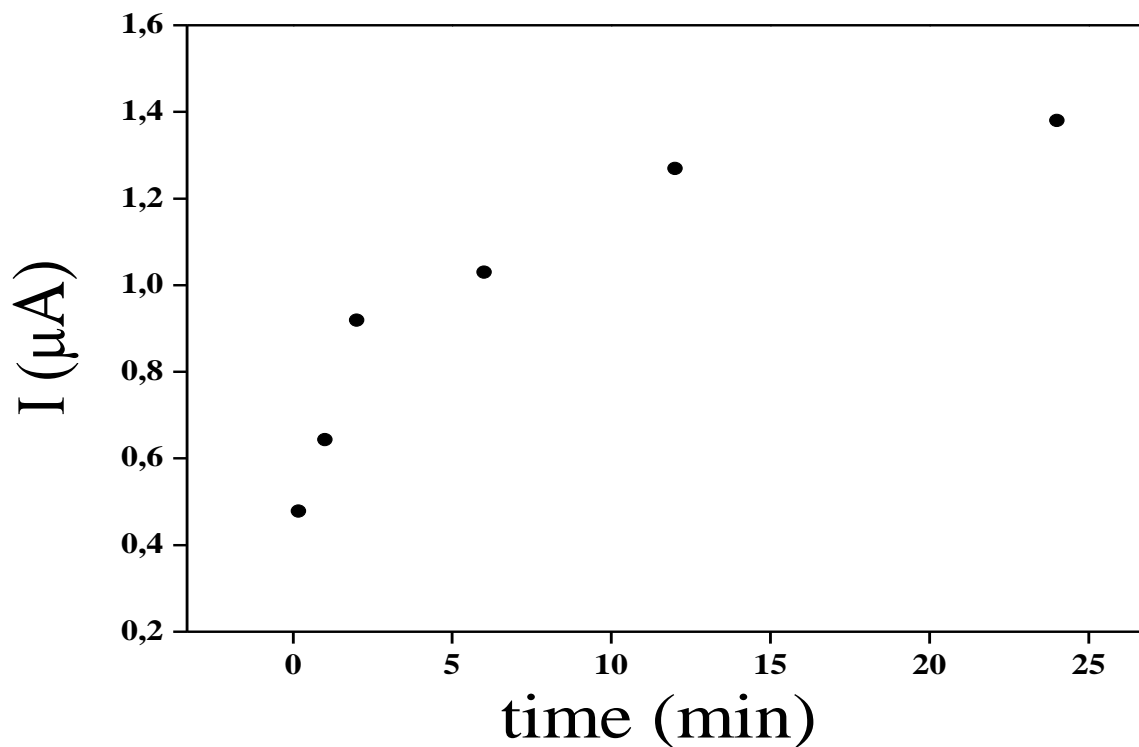
Figura 37 – Resposta de VPD do sensor 4-NF/MIS antes da extração e após a extração. Eletrólito suporte: 0,1 M de PBS (pH 7,0). Velocidade de varredura (ν): 0,02 V s⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

O estudo da capacidade de religamento do sensor também foi testado através de experimentos de VPD (Fig. 38). Após incubação em $100 \mu\text{mol L}^{-1}$ do 4-nitrofenol, aumentou-se o tempo de religamento gradualmente, percebeu-se que a corrente de resposta também aumentava. Os resultados sugerem que mais moléculas de 4-NF foram acumuladas no MIS/MWCNTs-VTMS/ECV com o aumento do tempo de religamento. Entretanto, após 11 min de religamento, a resposta atinge um patamar, sugerindo que a quantidade de 4-nitrofenol acumulado tende a saturação. Considerando a eficiência e a sensibilidade do trabalho, o tempo de incubação de 11 minutos foi selecionado.

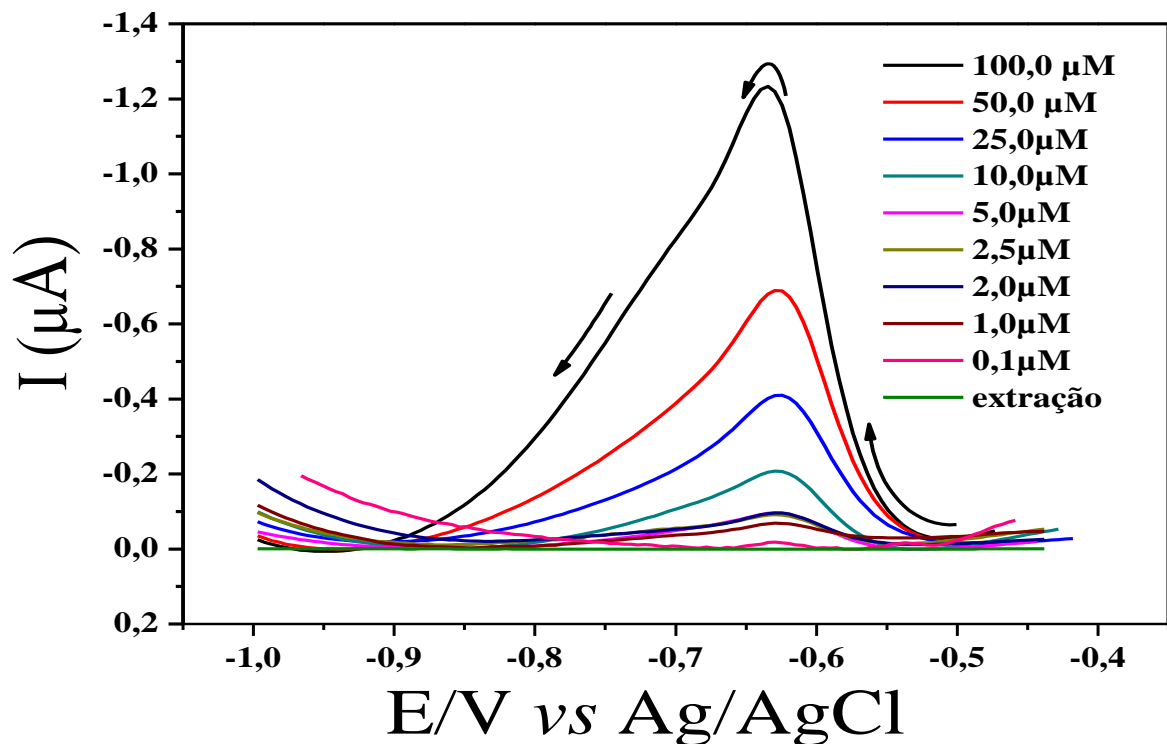
Figura 38 - Efeito do tempo de religamento na resposta do sensor. Eletrólito suporte: $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS, pH 7,0. Velocidade de varredura de potencial (v): $0,02 \text{ V s}^{-1}$



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

Outro estudo realizado através de VPD, foi a medida em diversas concentrações do 4-NF. Verificou-se que o sensor respondeu linearmente a mudança de concentração (Fig. 39)

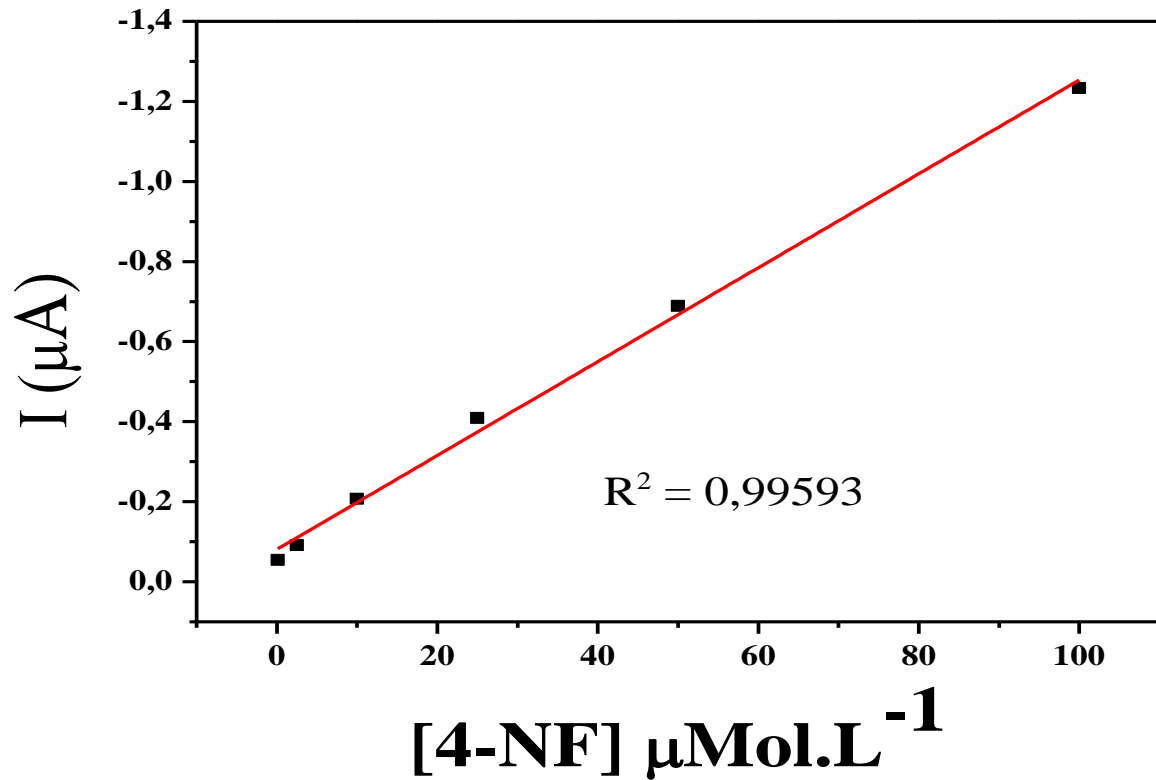
Figura 39 - Respostas de VPD do sensor MIS/MWCNT-VTMS/ECV em diversas concentrações do 4NF. Eletrólito suporte: PBS 0,1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de potencial (v): 0,03 V s⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

O sensor em questão mostrou sua melhor performance em uma solução 0,1 molL⁻¹ de tampão fosfato, pH 7,0. O sensor apresentou coeficiente de regressão de 0,99593 (Fig. 40) para o 4-nitrofenol uma resposta linear de 0,1 até 100 µmolL⁻¹ com sensibilidade, limite de detecção e limite de quantificação de $1,4 \times 10^{-2}$ A.mol.L⁻¹, 0,03 µmolL⁻¹ e 0,1 µmolL⁻¹ respectivamente. O excelente desempenho do eletrodo siloxano / MWCNT impresso para 4-nitrofenol pode ser atribuído à presença de MWCNT funcionalizados, com atividades eletroquímicas, associadas a uma matriz polimérica impressa com siloxano poroso com locais de ligação.

Figura 40 – Resposta linear do sensor MIS/MWCNT-VTMS/ECV em diversas concentrações. Eletrólito suporte: PBS 0,1 mol L⁻¹. Velocidade de varredura de potencial (v): 0,03 V s⁻¹.



Fonte: Elaborado pelo autor desta pesquisa, 2017.

A tabela 1 mostra alguns sensores para 4-nitrofenol e sua faixa de resposta linear, LOD. Estas comparações podem mostrar como este sensor proposto exibiu boa estabilidade com reprodutibilidade adequada.

Tabela 1 – sensores para o 4-nitrofenol reportados na literatura.

	AUTOR	TIPO DE SENSOR	FAIXA LINEAR (μmol^{-1})	LOD (μmol^{-1})
1	WIENCH <i>et al.</i> , 2017	ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM OXIDO DE GRAFENO	50 - 800	42
2	LUPU <i>et al.</i> , 2009	ELETRODO PLATINA	30-90	8.23
3	XIAO <i>et al.</i> , 2007	SENSOR DE SÍLICA POROSA BASEADO NA FLUORECÊNCIA	3.6 - 90	0.77
4	YIN <i>et al.</i> , 2010	ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM PÓ DE HIDROXIPATITA	1 – 300	0.60
5	ZHANG <i>et al.</i> , 2012	SENSOR A BASE DE COMPÓSITO DE GRAFENO- OURO	470 – 10750	0.47
6	DANHEL <i>et al.</i> , 2011	ELETRODO A BASE DE AMALGAMA DE CRISTAL DE PRATA	1 – 100	0.45
7	NIAZ <i>et al.</i> , 2009	ELETRODO A BASE DE PASTA DE AMALGAMA DE PRATA	0.2 – 100	0.30
8	TAPSOBA <i>et al.</i> , 2007	MICROELETRODO DE FIBRA DE CARBONO	0.07 – 71	0.28
9	ROUNAGHI <i>et al.</i> , 2012	ELETRODO MODIFICADO DE PASTA DE CARBONO COM BASE EM UMA NANOPARTICULAS DE PRATA	1 – 100	0.25
10	AFAZALI <i>et al.</i> , 2016.	PLATAFORMA DE DISCO VERSÁTIL DE OURO DIGITAL MODIFICADA	5 - 250	1
11	ZENG <i>et al.</i> , 2014.	ÓXIDO DE GRAFENO REDUZIDO	0.01-100	0.005
12	ESTE TRABALHO	ELETRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO COM VTMS BASEADO NA TECNOLOGIA DOS MIPs	0.1 – 100	0.03

6. CONCLUSÃO

Os resultados do sensor proposto demonstraram que a molécula foi fixada com sucesso na matriz polimérica pelo processo sol-gel e que, as modificações feitas na superfície do eletrodo de carbono vítreo, contribuíram para a fixação do analito na matriz polimérica. O ótimo desempenho do sensor para o 4-nitrofenol foi alcançado pela distribuição dos grupos funcionais utilizados em sistemas integrados na rede de siloxano.

O limite de detecção obtido de $0,03 \mu\text{molL}^{-1}$ usando a tecnologia MIP é melhor do que outros valores obtidos em outros sensores como por exemplo o sensor partindo de uma plataforma de disco versátil de ouro digital modificada com Amálgama nanoporoso de mercúrio e também do sensor de eletrodo de Carbono vítreo modificado com óxido de Grafeno.

Os resultados obtidos demonstraram que sensor 4-NP/MIS não só possui uma boa resposta analítica, mas também exibiu uma boa seletividade e boa reprodutibilidade. Outro fator importante a ser colocado também é a boa estabilidade do sensor, visto que mesmo após meses de modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo, o sensor apresentou resposta para o analito em questão, depois de realizada diversas medidas eletroquímicas.

Outro ponto importante a ser relatado sobre este trabalho, é que este sensor pode ser aplicado, por exemplo em outro Estados ao redor do mundo, como por exemplo, no Estado de Kansas, onde de acordo com Kansas Departamento de Saúde e Meio Ambiente (KSWQ), as normas da qualidade de água potável para o 4-nitrofenol de cerca de $0,5 \mu\text{molL}^{-1}$.

Em conclusão, este trabalho mostrou um sensor que possui bons parâmetros como limites de LOD ($0,03 \mu\text{mol.L}^{-1}$), LOQ ($0,1 \mu\text{mol.L}^{-1}$) e sensibilidade ($1,4 \times 10^{-2} \text{ A.mol.L}^{-1}$) e possui um método de inovação para evitar as interferências, como por exemplo: a passivação do sensor e a fixação do analito na matriz polimérica.

O sensor modificado poderá ser utilizado em realização de medidas para a detecção e quantificação do 4-nitrofenol em amostras de águas contaminadas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABU-SURRAH, A. S.; AL D.; Yahya S. A molecularly imprinted polymer via a salicylaldiminato-based cobalt (III) complex: A highly selective solid-phase extractant for anionic reactive dyes. **Journal of applied polymer science**, v. 117, n. 4, p. 2316-2323, 2010.

AFZALI, F. et al. Gold digital versatile disc platform modified with nano-porous mercury/gold amalgam as a solid-state disposable electrochemical sensor for detection of para-nitrophenol. **Electrochimica Acta**, v. 209, p. 654-660, 2016.

AL BAKAIN, R. et al. A study on removal characteristics of o-, m-, and p-nitrophenol from aqueous solutions by organically modified diatomaceous earth. **Desalination and Water Treatment**, v. 56, n. 3, p. 826-838, 2015.

ARISTOV, N.; HABEKOST, A. Cyclic voltammetry-A versatile electrochemical method investigating electron transfer processes. **World Journal of Chemical Education**, v. 3, n. 5, p. 115-119, 2015.

BANICA, F.G. **Chemical sensors and biosensors: fundamentals and applications**. John Wiley & Sons, 2012.

BARD, A. J. et al. Fundamentals and applications. **Electrochemical Methods**, v. 2, 2001.

BRETT, C. et al. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. 1993.

BRINKER, C. J.; SCHERER, G. W. **Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing**. Academic press, 2013.

BIN AHMAD, M. et al. Preparation, characterization and thermal degradation of polyimide (4-APS/BTDA)/SiO₂ composite films. **International journal of molecular sciences**, v. 13, n. 4, p. 4860-4872, 2012.

CHAKRABORTY, B. Kinetic study of degradation of p-nitro phenol by a mixed bacterial culture and its constituent pure strains. **Materials Today: Proceedings**, v. 3, n. 10, p. 3505-3524, 2016.

COELHO, M. R. G.; DE S. G., A. Síntese de copolímeros em bloco com propriedades líquido cristalinas. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 636, 2007.

COMPTON, R. G.; BANKS, Craig E. **Understanding voltammetry**. World Scientific, 2011.

CORMACK, P. A.; ELORZA, A. Z. Molecularly imprinted polymers: synthesis and characterization. **Journal of Chromatography B**, v. 804, n. 1, p. 173-182, 2004.

CUMMINS, W.; DUGGAN, P.; MCLOUGHLIN, P. A comparative study of the potential of acrylic and sol-gel polymers for molecular imprinting. **Analytica chimica acta**, v. 542, n. 1, p. 52-60, 2005.

DA COSTA SILVA, R. G.; AUGUSTO, F. Sol-gel molecular imprinted ormosil for solid-phase extraction of methylxanthines. **Journal of Chromatography A**, v. 1114, n. 2, p. 216-223, 2006.

DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v. 3, n. 2, p. 91-112, 2016.

DANHEL, A. et al. Crystalline silver amalgam—a novel electrode material. **Analyst**, v. 136, n. 18, p. 3656-3662, 2011.

DAVAR, F.; SHAYAN, N. Preparation of zirconia-magnesia nanocomposite powders and coating by a sucrose mediated sol-gel method and investigation of its corrosion behavior. **Ceramics International**, v. 43, n. 3, p. 3384-3392, 2017.

DE MIDDELEER, G.; DUBRUEL, P.; DE SAEGER, S. Characterization of MIP and MIP functionalized surfaces: Current state-of-the-art. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 76, p. 71-85, 2016.

DE SOUZA F. A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, v. 30, n. 7, p. 1695, 2007.

DRESSELHAUS, M. S.; AVOURIS, P. Introduction to carbon materials research. In: **Carbon nanotubes**. Springer Berlin Heidelberg, 2001. p. 1-9.

FAN, F. et al. Characterization of Bioactive Glass Coated Carbon Nanotubes Prepared by Sol-Gel Process. **International Journal of Applied Glass Science**, 2016.

FARRINGTON, K.; REGAN, F. Molecularly imprinted sol gel for ibuprofen: an analytical study of the factors influencing selectivity. **Talanta**, v. 78, n. 3, p. 653-659, 2009.

FIDALGO, A.; ILHARCO, L. M. The defect structure of sol-gel-derived silica/polytetrahydrofuran hybrid films by FTIR. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 283, n. 1, p. 144-154, 2001.

FIGUEIREDO, E. C.; DIAS, A. C. B.; ARRUDA, M. A. Z. Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. **Revista brasileira de ciências farmacêuticas**, v. 44, n. 3, p. 361-375, 2008.

FU, X. et al. Template-Monomer Interaction in Molecular Imprinting: Is the Strongest the Best?. **Open Journal of Organic Polymer Materials**, v. 5, n. 02, p. 58, 2015.

GALEANO-DÍAZ, Teresa et al. Rapid and sensitive determination of 4-nitrophenol, 3-methyl-4-nitrophenol, 4, 6-dinitro-o-cresol, parathion-methyl, fenitrothion, and

parathion-ethyl by liquid chromatography with electrochemical detection. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 48, n. 10, p. 4508-4513, 2000.

GÜNEY, S.; GÜNEY, O. A novel electrochemical sensor for selective determination of uranyl ion based on imprinted polymer sol-gel modified carbon paste electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 231, p. 45-53, 2016.

GUO, X.; WANG, Z.; ZHOU, S. The separation and determination of nitrophenol isomers by high-performance capillary zone electrophoresis. **Talanta**, v. 64, n. 1, p. 135-139, 2004.

HAUPT, K. et al. Molecularly imprinted polymers. In: **Molecular imprinting**. Springer Berlin Heidelberg, 2011. p. 1-28.

HU, C.; HU, S.. Carbon nanotube-based electrochemical sensors: principles and applications in biomedical systems. **Journal of Sensors**, v. 2009, 2009.

HULANICKI, A.; GLAB, S.; INGMAN, F. Chemical sensors: definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1247-1250, 1991.

IJIMA, S.. Helical microtubules of graphitic carbon. **nature**, v. 354, n. 6348, p. 56, 1991.

JANATA, J. Optical Sensors. In: **Principles of Chemical Sensors**. Springer US, 2009. p. 267-311.

Kansas surface water quality standards Tables of numeric criteria. Acessado: <<http://agriculture.ks.gov/divisions-programs/dwr/laws-and-responsibilities>>. Acesso em: 12 de abr.2017.

KAPOOR, Parth; MHASKE, S. T.; JOSHI, Kalyani. Modification and characterisation of pre-hydrolysed silanes by acrylate utilizing sol-gel process. **Progress in Organic Coatings**, v. 94, p. 124-130, 2016.

KARIM, K. et al. How to find effective functional monomers for effective molecularly imprinted polymers?. **Advanced drug delivery reviews**, v. 57, n. 12, p. 1795-1808, 2005.

KAUSHIK, B.; Kumar M.; Manoj K. Carbon Nanotube: Properties and Applications. In: **Carbon Nanotube Based VLSI Interconnects**. Springer India, 2015. p. 17-37.

KEMPE, M.; MOSBACH, K. Direct resolution of naproxen on a non-covalently molecularly imprinted chiral stationary phase. **Journal of Chromatography A**, v. 664, n. 2, p. 276-279, 1994.

KIM, Y. A. et al. Fabrication of aligned carbon nanotube-filled rubber composite. **Scripta Materialia**, v. 54, n. 1, p. 31-35, 2006.

LEE, S. et al. Studies on the preparation and properties of sol-gel molecularly imprinted polymer based on tetraethoxysilane for recognizing sulfonamides. **Journal of polymer research**, v. 17, n. 5, p. 737-744, 2010.

LEITE, F. R. F.; SANTOS, W. J. R.; KUBOTA, L. T.. Selective determination of caffeic acid in wines with electrochemical sensor based on molecularly imprinted siloxanes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 193, p. 238-246, 2014.

LIAO, S. et al. Adsorption characteristics, recognition properties, and preliminary application of nordihydroguaiaretic acid molecularly imprinted polymers prepared by sol-gel surface imprinting technology. **Applied Surface Science**, v. 364, p. 579-588, 2016.

LI, J.; ZHOU, B. Biological actions of artemisinin: insights from medicinal chemistry studies. **Molecules**, v. 15, n. 3, p. 1378-1397, 2010.

LIMA, P. R. et al. An amperometric sensor based on electrochemically triggered reaction: Redox-active Ar-NO/Ar-NHOH from 4-nitrophthalonitrile-modified electrode for the low voltage cysteine detection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 612, n. 1, p. 87-96, 2008.

LIU, Z. et al. Electrochemical sensor for detection of p-nitrophenol based on nanoporous gold. **Electrochemistry Communications**, v. 11, n. 7, p. 1365-1368, 2009.

LOURENÇÃO, B.C. **Determinação voltamétrica simultânea de paracetamol e cafeína e de ácido ascórbico e cafeína em formulações farmacêuticas empregando um eletrodo de diamante dopado com boro**. 2009. (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo. São Paulo, 2009.

LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M.. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.

LUPU, S. et al. Electrochemical sensors based on platinum electrodes modified with hybrid inorganic-organic coatings for determination of 4-nitrophenol and dopamine. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 7, p. 1932-1938, 2009.

MANO, N.; KUHN, A. Electrodes modified with nitrofluorenone derivatives as a basis for new biosensors. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 16, n. 9, p. 653-660, 2001.
MANO, N.; KUHN, A. Cation induced amplification of the electrocatalytic oxidation of NADH by immobilized nitro-fluorenone derivatives. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 498, n. 1, p. 58-66, 2001.

MARTIN, E. A. Molecularly imprinted polymers: new molecular recognition materials for selective solid-phase extraction of organic compounds. **Fresenius' journal of analytical chemistry**, v. 370, n. 7, p. 795-802, 2001.

MORAES, F. C. et al. A New Indirect Electroanalytical Method to Monitor the Contamination of Natural Waters with 4-Nitrophenol Using Multiwall Carbon Nanotubes. **Electroanalysis**, v. 21, n. 9, p. 1091-1098, 2009.

MUJAHID, A.; LIEBERZEIT, P. A.; DICKERT, F. L. Chemical sensors based on molecularly imprinted sol-gel materials. **Materials**, v. 3, n. 4, p. 2196-2217, 2010.

MUNTEANU, F.D. et al. NADH electrooxidation using carbon paste electrodes modified with nitro-fluorenone derivatives immobilized on zirconium phosphate. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 564, p. 167-178, 2004.

NETO, J. R. M. et al. A hemin-based molecularly imprinted polymer (MIP) grafted onto a glassy carbon electrode as a selective sensor for 4-aminophenol amperometric. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 152, n. 2, p. 220-225, 2011.

NISTOR, C. et al. Competitive flow immunoassay with fluorescence detection for determination of 4-nitrophenol. **Analytica chimica acta**, v. 426, n. 2, p. 185-195, 2001.

PACHECO, W. F. et al. Voltametrias: Uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 516-537, 2013.

PATAI, S.. **The chemistry of amino, nitroso, nitro, and related groups**. John Wiley & Sons Inc, 1996.

PAVIA, D. L. et al. Introdução à espectroscopia. **São Paulo: Cengage Learning**, 2010.

PEDROSA, V. A.; CODOGNOTO, L.; AVACA, L. A. Electroanalytical determination of 4-nitrophenol by square wave voltammetry on diamond electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 530-535, 2003. voltammetry on diamond electrodes. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 4, p. 530-535, 2003.

QIN, S. et al. Grafting of poly (4-vinylpyridine) to single-walled carbon nanotubes and assembly of multilayer films. **Macromolecules**, v. 37, n. 26, p. 9963-9967, 2004.

RADOI, A.; COMPAGNONE, D. Recent advances in NADH electrochemical sensing design. **Bioelectrochemistry**, v. 76, n. 1, p. 126-134, 2009.

ROLAND, R. M.; BHAWANI, S. A. Synthesis and Characterization of Molecular Imprinting Polymer Microspheres of Piperine: Extraction of Piperine from Spiked Urine. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2016, 2016.

ROUNAGHI, G. et al. Voltammetric determination of 4-nitrophenol using a modified carbon paste electrode based on a new synthetic crown ether/silver nanoparticles. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 2, p. 172-177, 2012.

ROY, A. C. et al. Molecularly imprinted polyaniline-polyvinyl sulphonic acid composite based sensor for para-nitrophenol detection. **Analytica chimica acta**, v. 777, p. 63-71, 2013.

RUBIANES, M. D.; RIVAS, G. A. Dispersion of multi-wall carbon nanotubes in polyethylenimine: a new alternative for preparing electrochemical sensors. **Electrochemistry communications**, v. 9, n. 3, p. 480-484, 2007.

SANTOS, W. J.R et al. Synthesis, characterization and kinetics of catalytically active molecularly imprinted polymers for the selective recognition of 4-aminophenol. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 20, n. 5, p. 820-825, 2009.

SANTHIAGO, M. et al. In situ activated 3, 5-dinitrobenzoic acid covalent attached to nanostructured platform for NADH electrooxidation. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 26, p. 6609-6616, 2009.

SANTHIAGO, M. et al., **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.146, p.213-220, 2010.

SARDON, H. et al. Thermal and mechanical behaviour of self-curable waterborne hybrid polyurethanes functionalized with (3-aminopropyl) triethoxysilane (APTES). **Journal of Polymer Research**, v. 19, n. 9, p. 9956, 2012.

SELLERGREN, B.; ALLENDER, C. J. Molecularly imprinted polymers: A bridge to advanced drug delivery. **Advanced drug delivery reviews**, v. 57, n. 12, p. 1733-1741, 2005.

SILVERSTEIN, R. M. et al. **Spectrometric identification of organic compounds**. John wiley & sons, 2014.

SOUSA, M. D.; BARBOSA, C. M. Polímeros com capacidade de reconhecimento molecular no controlo da libertação de fármacos. Parte 1: síntese e caracterização. **Quim. Nova**, v. 32, n. 6, p. 1609-1619, 2009.

SU, P.; HUNG, F.; LIN, P. Fabrication, characterization and sensing properties of Cu (II) ion imprinted sol-gel thin film on QCM. **Materials Chemistry and Physics**, v. 135, n. 1, p. 130-136, 2012.

TANG, Y. et al. Electrochemical detection of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a reduced graphene oxide/Au nanoparticle composite. **Analytical Methods**, v. 5, n. 20, p. 5508-5514, 2013.

TAPSOBA, I. et al. Sensitive and Selective Electrochemical Analysis of Methyl-parathion (MPT) and 4-Nitrophenol (PNP) by a New Type p-NiTSPc/p-PPD Coated Carbon Fiber Microelectrode (CFME). **Electroanalysis**, v. 21, n. 10, p. 1167-1176, 2009.

TARLEY, C. R. T. et al. Polímeros biomiméticos em química analítica. Parte 1: preparo e aplicações de MIP ("Molecularly Imprinted Polymers") em técnicas de extração e separação. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1076-1086, 2005.

THEVENOT, D. R. et al. Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 12, p. 2333-2348, 1999.

THOMPSON, M. J. et al. High-performance liquid chromatographic determination of phenol, 4-nitrophenol, β -naphthol and a number of their glucuronide and sulphate conjugates in organ perfusate. **Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications**, v. 677, n. 1, p. 117-122, 1996.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações Vol. 17**. Edusp, 1998.

TRASATTI, S. 1799–1999: Alessandro Volta's 'Electric Pile': Two hundred years, but it doesn't seem like it. **Journal of electroanalytical chemistry**, v. 460, n. 1, p. 1-4, 1999.

TREJO, M.; JENOUVRIER, P.; LANGLET, M. Luminescence properties of ORMOSIL films doped with terbium complexes. **Journal of non-crystalline solids**, v. 345, p. 628-633, 2004.

VASAPOLLO, G. et al. Molecularly imprinted polymers: present and future prospective. **International journal of molecular sciences**, v. 12, n. 9, p. 5908-5945, 2011.

WANG, J. **Analytical electrochemistry**. John Wiley & Sons, 2006.

WELL, H. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). 2015

WIENCH, P. et al. pH robust electrochemical detection of 4-nitrophenol on a reduced graphene oxide modified glassy carbon electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 787, p. 80-87, 2017.

WHITCOMBE, M. J. et al. A new method for the introduction of recognition site functionality into polymers prepared by molecular imprinting-synthesis and characterization of polymeric receptors for cholesterol. **Journal of the American Chemical Society**, v. 117, n. 27, p. 7105-7111, 1995.

XIAO, W.; XIAO, D.; YUAN, H. A functionalized mesoporous silica sensor for the determination of p-nitrophenol or 2, 4-dinitrophenol based on fluorescence quenching. **Sensor Letters**, v. 5, n. 2, p. 445-449, 2007.

XIONG, M.A. et al. A review on Bio-macromolecular Imprinted Sensors and Their Applications. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**. v.44,n.1, p. 152-159,2016.

YANG, X. et al. Electrochemical determination of artemisinin using a multi-wall carbon nanotube film-modified electrode. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 29, n. 7, p. 1386-1390, 2008.

YANG, X.; SHEN, G.; YU, R. A fiber optode for p-nitrophenol based on covalently bound 9-allylaminoacridine. **Microchimica Acta**, v. 136, n. 1-2, p. 73-78, 2001.

YI, S. et al. Biodegradation of p-nitrophenol by aerobic granules in a sequencing batch reactor. **Environmental science & technology**, v. 40, n. 7, p. 2396-2401, 2006.

YILDIRIM, A.; YILDIRIM, M. H.; KASTAS, Ç. A. Keto-enol tautomerism of (E)-2-[(3, 4-dimethylphenylimino) methyl]-4-nitrophenol: Synthesis, X-ray, FT-IR, UV-Vis, NMR and quantum chemical characterizations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1127, p. 275-282, 2017.

YIN, H. et al. Electrochemical oxidative determination of 4-nitrophenol based on a glassy carbon electrode modified with a hydroxyapatite nanopowder. **Microchimica Acta**, v. 169, n. 1-2, p. 87-92, 2010.

YUSOF, N.A. et al. Synthesis and characterization of molecularly imprinted polymer membrane for the removal of 2, 4-dinitrophenol. **International journal of molecular sciences**, v. 14, n. 2, p. 3993-4004, 2013.

ZENG, Y. et al. A novel composite of reduced graphene oxide and molecularly imprinted polymer for electrochemical sensing 4-nitrophenol. **Electrochimica Acta**, v. 130, p. 504-511, 2014.

ZHANG, W. et al. Graphene-Au composite sensor for electrochemical detection of para-nitrophenol. **Research on Chemical Intermediates**, v. 38, n. 9, p. 2443-2455, 2012.

8. PERSPECTIVAS FUTURAS

- 1) Aplicar o sensor em amostras reais.
- 2) Obter a caracterização mais detalhada da superfície do eletrodo, depois da inserção do polímero impresso e verificar como o MIP realmente contribui para os resultados obtidos pelas técnicas de MEV, TGA, FTIR, UV-vis.
- 3) Obter uma patente e escrever um artigo com os dados obtidos nesta dissertação.