

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE
FILMES DE SILOXANOS COM IMPRESSÃO MOLECULAR PELO
PROCESSO SOL-GEL**

Josimar Aquino De Araújo

São Luís

2015

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE QUÍMICA BACHARELADO

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE
FILMES DE SILOXANOS COM IMPRESSÃO MOLECULAR PELO
PROCESSO SOL-GEL**

Josimar Aquino De Araújo

Monografia apresentada ao Curso de
Química Bacharelado da Universidade
Federal do Maranhão para obtenção do
grau de Bacharel em Química.

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

São Luís

2015

Araújo, Josimar Aquino de

Desenvolvimento de sensor eletroquímico à base de filmes de siloxanos com impressão molecular pelo processo sol-gel / Josimar Aquino de Araújo. – São Luís, 2015.
53f.

Monografia (Graduação) – Curso de Química, Universidade Federal do Maranhão, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

1. Sensor eletroquímico. 2. Processo sol-gel. I. Título.

CDU

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO À BASE DE
FILMES DE SILOXANOS COM IMPRESSÃO MOLECULAR PELO
PROCESSO SOL-GEL**

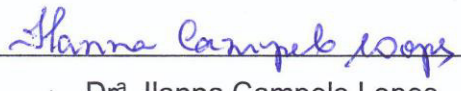
Josimar Aquino De Araújo

Aprovada em: 10/07/2015

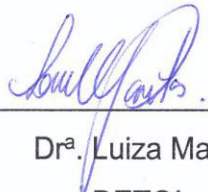
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka (Orientador)
DEQUI - CCET - UFMA



Drª. Ilanna Campelo Lopes
DEQUI - CCET - UFMA



Drª. Luiza Maria Ferreira Dantas
DETQI - CCET - UFMA

“Eu apenas traço as linhas que fluem de Deus.”

Albert Einstein

“Por acaso, alguém pode dar lições ao Todo-Poderoso, que julga até os seres celestiais?”

Jó 21:22

*A Jesus Cristo, meu Salvador, aos
meus pais, José Tobias Aquino De
Araújo e Gildete Maria De Araújo, e
aos meus irmãos, Jeovan, Jean,
Janison e Gislaine, dedico.*

AGRADECIMENTOS

Grato a Deus por tudo, pois Dele vem toda bênção, proteção e amor. Agradeço a meu Deus pela Graça que temos por meio de Jesus Cristo.

À minha família, pelo amor e apoio.

Ao professor Dr. Auro Atsushi Tanaka pela amizade, confiança e orientação no decorrer do trabalho.

À pesquisadora Dr^a. Ilanna Campelo Lopes pela amizade e contribuição científica dispensada neste trabalho.

À pesquisadora Dr^a. Quésia Guedes pela amizade e confiança.

Aos amigos da UFMA: Adriana, Alexandre, Alice, Ancelmo, Andréa, Augusto, Bárbara, Benedicto, Bianca, Carlos, Charles, Cindy, Clara, Diego, Diogo, Elizaura, Evellin, Fabiana, Ila, Isaías, Isaide, Jaldyr, Jeovan, Laise, Leandro, Lucas, Luiza, Marlyson, Martha, Marenilde, Nara, Nestor, Nuhu, Paula, Paulina, Paulo, Rafael, Renata, Roberto, Rose, Thaylan, Tiago, Ubiranilson, Victor, Wanderson, Wesley, Yago, Yaucha, Ziel, pelas amizades e companheirismo.

Ao CNPq e à FINEP pelo auxílio cedido ao LELQ.

A todos os alunos e professores do curso de Química Bacharelado da UFMA.

Resumo

O presente trabalho descreve as etapas de desenvolvimento de um sensor eletroquímico para detecção sensível e seletiva do triclosan (TCN), 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol, um poluente emergente do grupo de compostos que são encontrados no ambiente em baixas concentrações. Para isto, utilizou-se a técnica de impressão molecular pelo processo sol-gel para a estruturação de siloxanos molecularmente impressos (MIS) sobre um eletrodo de carbono vítreo (GCE) previamente modificado com um filme formado a partir de quitosana e nanotubo de carbono (CCN). O GCE/CCN/MIS foi caracterizado utilizando a técnica de voltametria cíclica (VC) e os resultados indicaram que as cavidades formadas na superfície eletródica, com a remoção da molécula template (triclosan), contribuíram significativamente para o aumento da sensibilidade do sistema estudado, uma vez que facilitou a oxidação do analito. Visando a determinação de TCN em solução aquosa, uma curva analítica foi obtida por voltametria de pulso diferencial (VPD) numa faixa linear de concentração de $2,0 \times 10^{-6}$ a $1,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com limite de detecção (LD) de $1,29 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

Palavras-chave: Sensor. Triclosan. Impressão Molecular.

Abstract

This work describes the development of an electrochemical sensor for sensitive and selective detection of triclosan (TCN), 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy) phenol, which is an emerging pollutant from the group of compounds that are found in the environment at low concentrations. The molecular imprinting technique by sol-gel process was used to structure molecularly imprinted siloxanes (MIS) on a glassy carbon electrode (GCE) previously modified with a film formed of chitosan and carbon nanotube (CCN). The GCE/CCN/MIS electrode was characterized by VPD technique and the results indicated that the cavities formed on the electrode surface with the removal of the template and triclosan contributed significantly to an increase in the sensitivity of the studied system since it facilitated the analyte oxidation. Having optimized the analytical conditions for the detection of the emerging pollutant TCN, an analytical curve was obtained showing a linear concentration behavior in the range of $2,0 \times 10^{-6}$ to $1,8 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, and detection and quantification limits of $1,29 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ and $4,31 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, respectively.

Key words: Sensor. Triclosan. Molecular imprinting. Sol-gel.

Lista de símbolos e abreviaturas

TCN	Triclosan
GCE	Eletrodo de carbono vítreo (do inglês <i>Glassy Carbon Electrode</i>)
MIS	Siloxanos molecularmente impresso (do inglês <i>Molecularly Imprinted Siloxanes</i>)
CCN	Quitosana e nanotubo de carbono (do inglês <i>Chitosan and Carbon Nanotube</i>)
GCE/CCN	Eletrodo de carbono vítreo modificado com CCN
TEOS	Tetraetoxissilano
PTEOS	Feniltrietoxissilano
APTMS	Aminopropiltrietoxissilano
GCE/CCN/MIS	GCE modificado com CCN e MIS
VC	Voltametria cíclica
VPD	Voltametria de pulso diferencial
C	Quitosana (do inglês <i>Chitosan</i>)
MIP	Polímeros molecularmente impressos (do inglês <i>Molecularly Imprinted Polymers</i>)
GCE/MIS	GCE modificado com um filme MIS
GCE/C/MIS	GCE modificado com um filme de quitosana e MIS

Lista de figuras

Figura 1 - Fórmulas estruturais do triclosan.	17
Figura 2 - Fórmulas estruturais do 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina.....	18
Figura 3 - Potenciostato CVW50 acoplado e interfaciado a um microcomputador (esquerda) e PGSTAT302N da Autolab Booster 20A Eco Chemie (direita).....	23
Figura 4 – Imagem de um GCE/CCN/MIS (visão superior).....	24
Figura 5 - Voltamograma cíclico registrado sobre o GCE em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; velocidade de varredura (v) = 50 mV s ⁻¹	25
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos registrados em solução de TCN 9,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ : (—) GCE, (—) GCE/N ₂ , (—) GCE/TCN e (—) GCE/N ₂ /TCN.	26
Figura 7 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE em solução de TCN 9,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ : (A) na ausência de gás e (B) na presença de gás N ₂	26
Figura 8 - Voltamograma cíclico registrado sobre o GCE/CCN em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹	27
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/CCN em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ . Na presença de TCN 9,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	28
Figura 10 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/MIS em solução de TCN 9,1 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ . (—) 1º; (—) 2º; (—) 3º (—) 4º e (—) 5º voltamogramas.	28
Figura 11 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/C/MIS, em solução de TCN 9,1 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ ; (—)1º, (—)2º, (—)3º e (—)4º voltamogramas.....	29
Figura 12 - Voltamograma registrado sobre o GCE/CCN/MIS em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹	30
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/CCN/MIS em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ . Na presença de TCN 9,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ : (—) 1ª, (—) 2ª e (—) 3ª varredura.	31
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ . Na presença de TCN 9,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ : (—) GCE/CCN/MIS, (—) GCE/CCN, (—) GCE.	32
Figura 15 - Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ : (—) GCE/CCN/MIS contendo um molde, (—) GCE/CCN/MIS sem molde em solução de TCN 9,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ e (—) GCE/CCN/MIS contendo um molde na presença de TCN 9,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	33
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, contendo um molde, em solução de TCN 9,0 x 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ : (—) GCE/CCN/MIS, (—) 1ª, (—) 2ª, (—) 3ª, (—) 4ª e	

(—) 5ª varreduras. (A) MIS gerado através da catálise com o ácido clorídrico e (B) MIS gerado através da catálise com o hidróxido de sódio.	34
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, contendo um molde, em solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (—) MIS gerado através da catálise com o ácido clorídrico e (—) MIS gerado através da catálise com o hidróxido de sódio.	35
Figura 18 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS contendo um molde a (—) 0,01; (—) 0,03; (—) 0,05; (—) 0,10 e (—) 0,15 mol L^{-1} ; em solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	35
Figura 19 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, sendo que o filme de MIS foi formado por (—) deposição manual e por (—) eletropolimerização; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	36
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a quantidade de nanotubos de carbono de (—) 0,004g, (—) 0,008g e (—) 0,012g; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	37
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, comparando o método onde utilizou-se o (—) agitador magnético para dispersar os nanotubos na solução de quitosana e onde utilizou-se o (—) sistema ultrassom; solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	38
Figura 22 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se o solvente no processo sol-gel; (—) 2-etoxietanol, (—) clorofórmio e (—) diclorometano; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	39
Figura 23 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se o tempo de agitação da cela eletroquímica: (—) 5, (—) 10, (—) 15, (—) 20 e (—) 30 min. Em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	39
Figura 24 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se o volume de CCN na confecção do GCE/CCN/MIS: (—) 2, (—) 5, (—) 20 μL . Em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	40
Figura 25 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a razão molar entre template e os monômeros funcionais PTEOS e APTMS: (—) 1:1 de template para PTEOS e 1:1,5 de template para APTMS, (—) 1:2 de template para PTEOS e 1:3 de template para APTMS e (—) 1:4 de template para PTEOS e 1:6 de template para APTMS; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	41
Figura 26 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, variando-se o pH do eletrólito suporte tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: (—) pH = 5,8; (—) pH = 6,3; (—) pH = 6,8; (—) pH = 7,3; (—) pH = 7,8.	42

Figura 27 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a amplitude de pulso: (—) 0,025; (—) 0,050; (—) 0,075; (—) 0,100 V; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 6,8.43	43
Figura 28 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a largura de pulso: (—) 0,070; (—) 0,140; (—) 0,210; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 6,8.44	44
Figura 29 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a velocidade de varredura: (—) 0,005; (—) 0,010; (—) 0,015; (—) 0,020 V s^{-1} ; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 6,8.....44	44
Figura 30 - Voltamogramas em pulso diferencial para oxidação de TCN sobre GCE/CCN/MIS em tampão Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 6,8, numa faixa linear de concentração de $2,00 \times 10^{-6}$ a $1,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. (—) $2,00 \times 10^{-6}$, (—) $3,98 \times 10^{-6}$, (—) $5,93 \times 10^{-6}$, (—) $7,84 \times 10^{-6}$, (—) $9,71 \times 10^{-6}$, (—) $1,15 \times 10^{-5}$, (—) $1,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$47	47

SUMÁRIO

RESUMO

ABSTRACT

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

LISTA DE FIGURAS

1	INTRODUÇÃO.....	16
1.1	Objetivo geral	18
1.1.1	Objetivos específicos.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	20
3	MATERIAIS E MÉTODOS	22
3.1	Materiais, reagentes e soluções.....	22
3.2	Instrumentação	22
3.3	Parâmetros experimentais das medidas voltamétricas	23
3.4	Preparação da superfície do GCE/CCN/MIS	23
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
4.1	Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE	25
4.2	Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN	27
4.3	Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/MIS.....	28
4.4	Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/C/MIS	29
4.5	Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN/MIS	29
4.6	Influência dos catalisadores ácido e básico no comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN/MIS.....	33
4.7	Influência da concentração do template no comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN/MIS.....	35
4.8	Influência do método de deposição no comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN/MIS.....	36
4.9	Influência da CCN no GCE/CCN/MIS	37
4.10	Influência do solvente no processo sol-gel.....	38
4.11	Influência do tempo de agitação na resposta do TCN em solução	39
4.12	Influência do volume de solução na formação do filme de CCN	40

4.13	Influência da razão entre template e monômeros funcionais na resposta do TCN em solução	40
4.14	Avaliação dos parâmetros experimentais.....	42
4.14.1	Eletroatividade do TCN sobre GCE/CCN/MIS em diferentes eletrólitos Erro! Indicador não definido.	
4.14.2	Variação da concentração hidrogeniônica do meio	42
4.15	Variação dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial	42
4.15.1	Amplitude de pulso	43
4.15.2	Largura de pulso.....	43
4.15.3	Velocidade de varredura.....	44
4.16	Estudo eletroanalítico do TCN	45
4.16.1	Curva analítica.....	45
4.17	Limites de detecção e quantificação	48
5	CONCLUSÕES.....	50
6	REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

As técnicas eletroquímicas constituem ferramentas poderosas para os químicos devido algumas vantagens características, tais como: sensibilidade, baixo custo e portabilidade. A versatilidade das técnicas eletroquímicas também merece destaque visto que é possível controlar as reações eletródicas modificando a interface eletrodo-solução e escolhendo criteriosamente o potencial estudado. A facilidade de automação devido à medição de sinais elétricos também confere um lugar de destaque para os métodos eletroanalíticos frente à Química Analítica (JIMÉNEZ, 2012).

Sensores eletroquímicos são dispositivos utilizados em alguns dos métodos referidos acima que, através de um processo de transdução, fornecem informações sobre a composição de um sistema em tempo real. Estes aparelhos funcionam por meio de um acoplamento de uma camada quimicamente seletiva (o elemento de reconhecimento) que direciona as informações para um transdutor eletroquímico. O sinal analítico é gerado pela energia da interação entre as espécies químicas e o sensor, de modo a obter uma informação útil. Existem vários tipos de sensores químicos, mas, devido à simplicidade dos procedimentos e instrumentos necessários, os eletroquímicos são os mais importantes e mais antigos grupos de sensores químicos. Uma de suas qualidades são a miniaturização e a automatização. Nesses processos não há comprometimento das características analíticas (JIMÉNEZ, 2012).

Contudo, uma das primeiras características que se busca em um sensor eletroquímico enquanto ferramenta analítica é a seletividade do analito, pois nenhuma amostra real é livre de interferentes. Quando em concentrações relevantes, essas substâncias que não são de interesse diminuem o intervalo linear de resposta e aumentam o limite de detecção. Portanto, os processos que aumentam a seletividade dos sensores são muito importantes (JIMÉNEZ, 2012).

O elemento de reconhecimento, grande responsável pela seletividade e sensibilidade do sensor, pode ser gerado por meio de várias interações intermoleculares de atração reversível. Estas podem ser eletrostática, interações π - π , forças de van der Waals, ligações de hidrogênio e de coordenação (CAO, 2012).

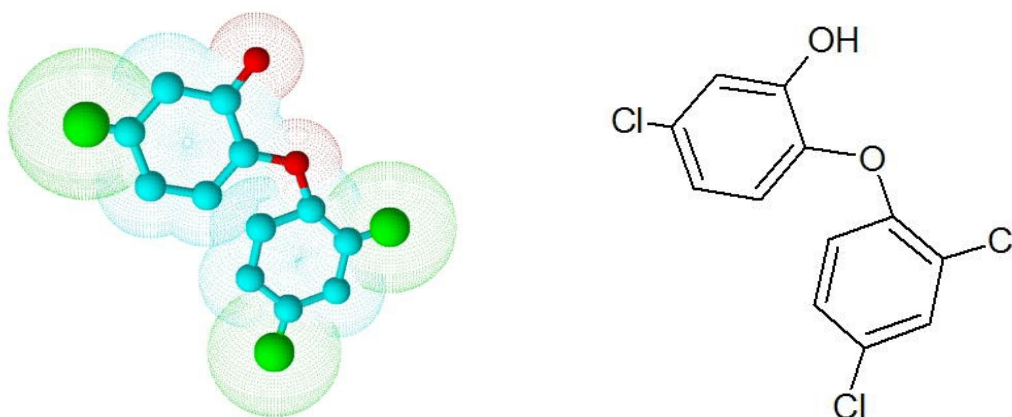
Os materiais poliméricos molecularmente impressos (MIP, do inglês *Molecularly Imprinted Polymers*) pelo processo sol-gel são empregados na produção

dos elementos de reconhecimento. Estes materiais são inorgânicos (siloxanos) e produzidos em uma matriz de polímeros através de hidrólise catalisada por ácido ou base e da condensação de vários monômeros de silanos. A estrutura gerada apresenta excelente rigidez física e estabilidades química e térmica (CAO, 2012).

Os filmes de MIP possuem bom desempenho na superfície do eletrodo quando são produzidos pelo processo sol-gel. Estruturas deste tipo são geradas em torno de um molde através de interações não covalentes e covalentes dos monômeros funcionais. O gel formado possui excelente permeabilidade e poros uniformes. Para depósito simples e eficaz do filme na superfície do eletrodo pode-se utilizar a eletrodeposição ou a deposição manual. Dessa forma, a tecnologia de impressão molecular em conjunto com a técnica sol-gel é um procedimento indicado na construção de um sensor eletroquímico para triclosan (YANG, 2013).

O triclosan (TCN), 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)fenol, Figura 1, é geralmente utilizado como antibacteriano e antifúngico, sendo aplicado em uma grande gama de produtos. É um elemento ativo da composição de muitos desinfetantes de uso doméstico, está presente nos sabonetes, antissépticos bucais, cremes dentais, desodorantes e também em um número crescente de produtos de consumo tais como, roupas de cama, meias e sacos de lixo. Dessa maneira, é grande a sua presença em sistemas de tratamento de esgotos, sendo facilmente encontrado em rios, lagoas e água do mar aberto, pois é transportado para estações de tratamento de águas residuais de esgotos (MOYO, 2015).

Figura 1 - Fórmulas estruturais do triclosan.

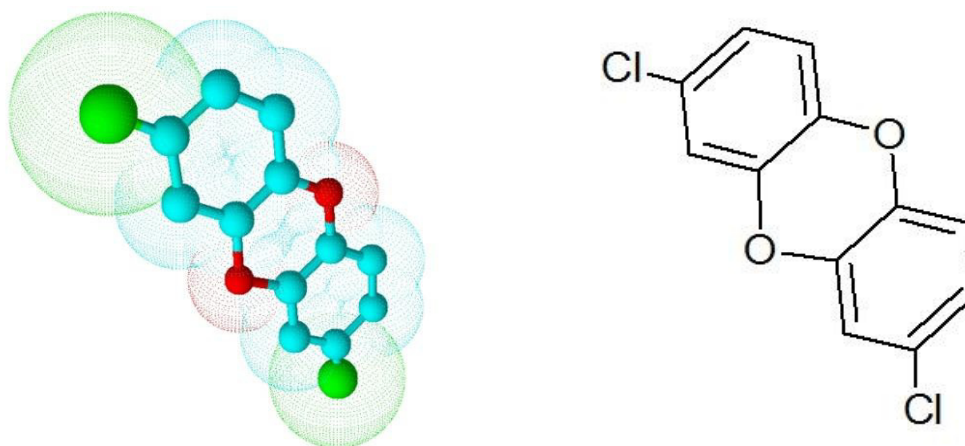


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

Também merecem atenção os produtos de degradação do triclosan, pois possuem relação com um tipo altamente perigoso de contaminantes, as dioxinas.

Através da ciclização em solução aquosa sob radiação, o TCN pode gerar o 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina, Figura 2. Quando degradado em água, clorada ou não, detecta-se a presença do 2,4-diclorofenol e do 2,4,6-triclorofenol (YU, 2006; DAI, 2012; LIU, 2009). Levando em consideração os impactos ambientais e a própria saúde dos consumidores, o desenvolvimento de um método analítico que apresente boa sensibilidade e seletividade para o TCN é, pois, de grande importância.

Figura 2 - Fórmulas estruturais do 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

A técnica de voltametria cíclica (VC) foi utilizada para determinar o perfil eletroquímico do TCN sobre o eletrodo em estudo. Esta é tida como uma técnica conveniente e eficaz para caracterizar a superfície de eletrodos modificados. Além de ser apropriada para otimizar os parâmetros eletroquímicos tais como, eletrólito suporte, força iônica e pH do eletrólito, velocidade de varredura, dentre outros. Além de CV, utilizou-se a voltametria de pulso diferencial (VPD) para otimizar e desenvolver os parâmetros quantitativos do sensor em estudo (LIMA, 2009).

1.1 Objetivo geral

Desenvolver filmes de siloxanos por impressão molecular empregando o processo sol-gel e aplicá-los na construção de sensores eletroquímicos para determinação do biocida triclosan.

1.1.1 Objetivos específicos

Para alcançar o objetivo acima, as seguintes metas foram atingidas:

- Sintetizou-se novos materiais baseados em MIP empregando o método sol-gel, a partir da mistura de tetraetoxissilano e outros alcóxissilanos funcionais, como por exemplo, aminopropiltrietoxissilano e feniltrietoxissilano;
- Empregou-se os novos materiais baseados em MIP no desenvolvimento de sistemas de detecção eletroquímica de TCN, utilizando VC;
- Avaliou-se as propriedades redox dos eletrodos a base de filmes de siloxanos em soluções aquosas, na presença e ausência de TCN, por meio da técnica de VC;
- Estabeleceu-se as melhores condições experimentais para a detecção do TCN sobre o eletrodo modificado, tais como: eletrólito suporte e pH, utilizando VC;
- Estudou-se os melhores parâmetros voltamétricos envolvidos na técnica de VPD para detecção do TCN sobre o eletrodo a base de filme de siloxano: velocidade de varredura, amplitude de pulso e largura de pulso;
- Após a otimização do sistema por VC e VPD, construiu-se a curva analítica e determinou-se os limites de detecção e quantificação para o TCN em solução aquosa.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os sensores eletroquímicos geralmente possuem boa sensibilidade. Nos primeiros sensores potenciométricos baseados em MIPs eletropolimerizados os monômeros reagem entre si e com as moléculas moldes para formar estruturas específicas, possibilitando que polímeros condutores elétricos fossem usados como sensores. Um exemplo, é um bem sucedido sensor eletroquímico utilizado para detectar o que é provavelmente o analito mais importante de todos os tempos, a glucose (BOYLE, 1989; PILETSKY, 2012).

Retomando a discussão a respeito de sol-gel, este material apresenta as seguintes vantagens como matriz sólida para os sensores químicos em geral e ainda para os bioquímicos:

- a) Em comparação com os polímeros orgânicos, o material sol-gel é quimicamente, fotoquimicamente, dinamicamente e termicamente estável, por isso é indicado para aplicação em meios agressivos;
- b) As matrizes sol-gel são opticamente transparentes, desse modo são adequadas para medidas com espectrofotômetros;
- c) Materiais sol-gel são formados em baixas temperaturas e condições químicas suaves, permitindo a retenção de moléculas com baixa estabilidade térmica e química (proteínas e enzimas);
- d) O sol-gel pode ser aplicado através de várias formas: monólitos, filmes finos, pós e fibras. Isto permite que haja várias configurações elementares de sensores para variadas aplicações (HUI, 2012).

Além das técnicas eletroquímicas, outras técnicas analíticas propostas para detecção sensível e seletiva do triclosan são: cromatografia a gás que foi aplicada para detecção em cálculo dentário e em matrizes aquáticas (RASMUSSEN, 1996; PIETROGRANDE, 2009), cromatografia iônica com espectrômetro de massa que foi aplicada para detecção em água de rio (WU, 2007) e cromatografia líquida com espectrômetro de massa para detectar triclosan e triclocarban, simultaneamente (CHU, 2007). Indica-se a frequente presença na literatura de técnicas cromatográficas na detecção de triclosan. Contudo, em comparação com os métodos descritos, os métodos eletroquímicos possuem vantagens como simplicidade, rapidez, custo e sensibilidade (DAI, 2012), sendo esta última característica potencializada, junto à seletividade, com a aplicação da tecnologia de

impressão molecular na construção do sensor eletroquímico. Corroborativamente, na literatura se encontram muitos estudos eletroquímicos do triclosan utilizando as técnicas de amperometria, de voltametria cíclica, de pulso diferencial e de onda quadrada (DAI, 2012; ROY, 1999; LIU, 2009; MOYO, 2015).

Diversos materiais eletródicos aparecem na literatura sendo utilizados na detecção do triclosan. Um eletrodo de carbono vítreo foi modificado com material nanocompósito sintetizado a partir de quitosana e nanotubos de carbono utilizado como estrutura para estudo da oxidação deste antibacteriano (DAI, 2012). Já um eletrodo de carbono impresso foi utilizado para desenvolver um estudo básico a respeito do comportamento eletroquímico do triclosan (ROY, 1999). Em outro eletrodo também de carbono vítreo foi desenvolvida uma modificação eletropolimerizando moléculas em interação com o próprio triclosan, para haver formação de moldes (LIU, 2009), proposta semelhante à desenvolvida neste estudo.

Em estudos consultados, o triclosan apresentou uma reação de oxidação irreversível controlada por difusão, com transferência de um elétron e um próton (DAI, 2012; LIMA, 2009). A oxidação do triclosan ainda foi impedida pela inativação de sítios reativos no eletrodo, diminuindo assim o sinal eletroquímico da reação anódica. Portanto, isso justificou o comportamento do sensor quando realizou-se varreduras sucessivas (LIMA, 2009). Quanto a localização na molécula, uma vez que o triclosan possui o grupo fenólico, sugere-se que este composto sofra oxidação nessa região se em interação com uma superfície seletivamente adequada (YU, 2006).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais, reagentes e soluções

Tetraetoxissilanos (TEOS), feniltrietoxissilanos (PTEOS), aminopropiltrietoxissilanos (APTMS), 2-etoxietanol, clorofórmio, diclorometano, etanol, ácido acético, ácido clorídrico, hidróxido de sódio e nanotubos de carbono foram adquiridos da Sigma-Aldrich. A quitosana foi obtida da Fluka Biochemika.

Soluções estoque de TCN 1 mmol L^{-1} foram preparadas em hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ diariamente.

O eletrólito suporte utilizado inicialmente foi uma solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, preparada em água deionizada. As medidas de pH foram efetuadas utilizando um pH-metro 827 pH Lab da Metrohm, Suíça, com um eletrodo de vidro combinado.

As diluições e todos os procedimentos de transferência de volumes foram realizados utilizando pipetas microvolumes Digipet CEe Macro Brand (P20, P200 e P1000).

As soluções saturadas com gás nitrogênio (N_2) de elevada pureza (Air Liquide, França) foram desoxigenadas pela passagem de um fluxo constante desse gás durante 10 min (minutos), antes do início do ensaio voltamétrico. Durante as varreduras, um fluxo constante de N_2 foi mantido sobre a superfície das soluções para evitar a presença de oxigênio.

As soluções padrão e tampão utilizadas foram preparadas usando reagentes de grau analítico e água purificada obtida pelo sistema Millipore Milli-Q System, Millipore S.A., Molsheim, França, condutividade $\leq 0,1 \text{ } \mu\text{S cm}^{-1}$ (micro-siemens por centímetro). Todos os experimentos foram efetuados à temperatura ambiente ($25 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$).

3.2 Instrumentação

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato CVW50 acoplado e interfaciado a um microcomputador e um potenciostato PGSTAT302N da Autolab Booster 20A Eco Chemie acoplado a um microcomputador e interfaciado ao *software* GPES Manager (Figura 3).

Figura 3 - Potenciostato CVW50 acoplado e interfaciado a um microcomputador (esquerda) e PGSTAT302N da Autolab Booster 20A Eco Chemie (direita).



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

Os ensaios voltamétricos foram realizados em uma célula eletroquímica de compartimento único com capacidade volumétrica de 10 mL. Um eletrodo de carbono vítreo com Φ (diâmetro do eletrodo) = 5 mm foi utilizado como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Ag/AgCl (saturado em KCl 3 mol L⁻¹) como referência e um fio de platina como eletrodo auxiliar.

3.3 Parâmetros experimentais das medidas voltamétricas

Inicialmente, os parâmetros experimentais utilizados nas medidas eletroquímicas de VC foram: incremento de potencial de 4 mV e velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, exceto para os experimentos de eletropolimerização que foram realizados a 100 mV s⁻¹. Para VPD os parâmetros utilizados estão descritos no decorrer do texto.

3.4 Preparação da superfície do GCE/CCN/MIS

Antes de cada medida voltamétrica a superfície do GCE foi polida manualmente com alumina (tamanho da partícula = 0,3 μ m) e em seguida, lavada com água purificada e etanol, durante 5 min em cada etapa (SANTOS, 2011). Após a limpeza mecânica, foram depositados 20 μ L de uma solução de CCN na superfície

do GCE que passou por secagem em estufa durante aproximadamente 2h, formando um filme. Soluções de CCN foram preparadas diluindo-se 0,004g de nanotubo de carbono em 400 μL de quitosana e homogeneizada no sistema de banho ultrassom por 2h (SANTOS, 2011).

O filme de MIS foi preparado utilizando os seguintes componentes e proporções: 3 mL de 2-etoxietanol (solvente), 400 μL de TEOS (agente crosslinker, 1,8 mmol), 65 μL de PTEOS (monômero funcional, 0,27 mmol), 65 μL APTMS (monômero funcional, 0,37 mmol), 100 μL de HCl 0,1 mol L^{-1} (catalisador ácido) ou NaOH 0,1 mol L^{-1} (catalisador básico) e 90 μL de água purificada (SANTOS, 2011). Em seguida, a mistura foi agitada por 2h30min. Posteriormente, 700 μL de TCN 0,03 mol L^{-1} em 2-etoxietanol foram adicionados em 2 mL da solução coloidal acima descrita e a solução resultante foi agitada durante 2 h (SANTOS, 2011). Logo após, um filme desta solução foi formado sobre a superfície do eletrodo por eletropolimerização, através da aplicação de um potencial de -1,0 V à +1,0 V durante 30 varreduras seguidas, em uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} . Em seguida, o eletrodo foi deixado em repouso durante 1 h à temperatura ambiente. Por último, as moléculas de TCN foram removidas da superfície do eletrodo emergindo-o em solução de etanol e ácido acético 9:1 durante 1 h. Essa solução foi renovada e esse processo foi repetido por 6 vezes. Em seguida, o eletrodo foi colocado na estufa à 70 °C por 30 min. Algumas destas condições experimentais citadas foram otimizadas e modificadas no decorrer do trabalho.

Uma imagem do GCE/CCN/MIS pronto se encontra na Figura 4.

Figura 4 – Imagem de um GCE/CCN/MIS (visão superior).



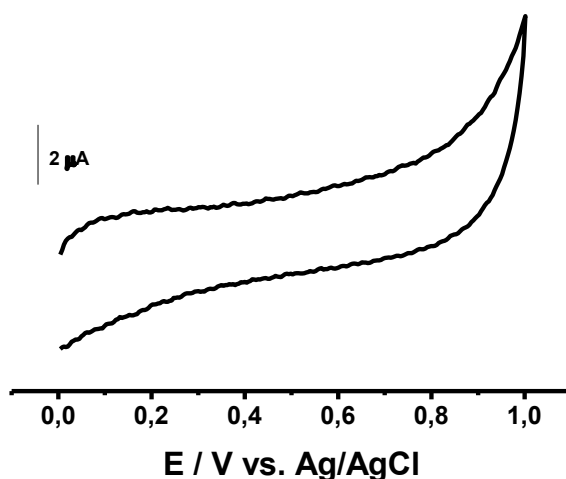
Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE

Inicialmente, investigou-se o comportamento eletroquímico do GCE em eletrólito suporte. Nenhuma atividade eletródica foi observada no intervalo de potencial estudado como apresentado na Figura 5. Portanto, este sistema é adequado para se iniciar a investigação eletroquímica da modificação proposta, pois não irá interferir na resposta eletroquímica do analito.

Figura 5 - Voltamograma cíclico registrado sobre o GCE em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; velocidade de varredura (v) = 50 mV s⁻¹.

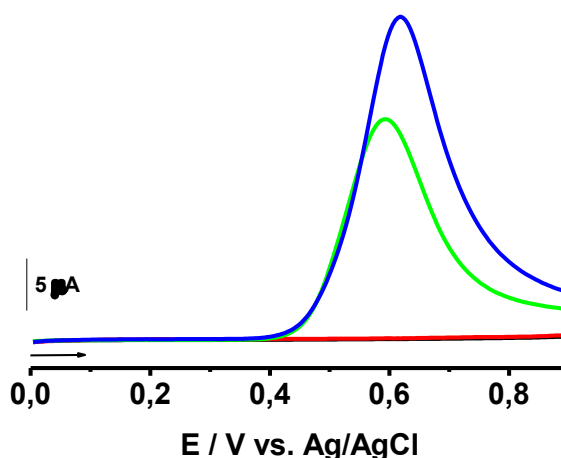


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

O TCN foi primeiramente investigado por VC em uma solução de TCN $9,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, com e sem desaeração com N₂, Figura 6. Os voltamogramas foram registrados durante a varredura de potencial entre +0,00 V e +0,90 V. Os voltamogramas registrados para o TCN mostraram um pico de oxidação em +0,60 V (na ausência de N₂) e em +0,62 V (na presença de N₂). Porém, a corrente de pico aumentou na presença de N₂.

Os picos dos voltamogramas da Figura 6 são atribuídos ao grupo fenólico do triclosan, sugerindo-se que este composto sofre oxidação nessa região (YU, 2006).

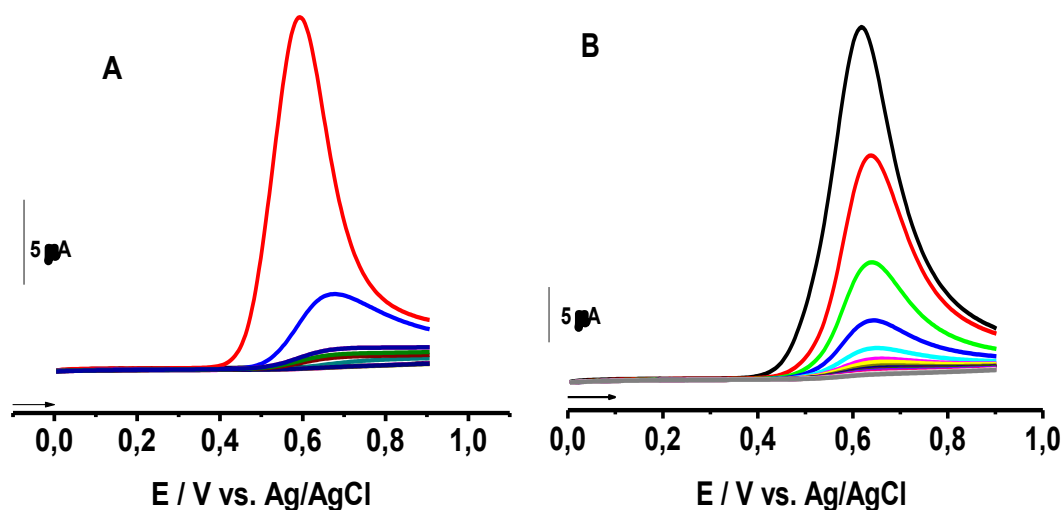
Figura 6 - Voltamogramas cíclicos registrados em solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (—) GCE, (—) GCE/N₂, (—) GCE/TCN e (—) GCE/N₂/TCN.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

As Figuras 7A e 7B apresentam as varreduras sucessivas para a solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 7,0, na ausência e presença de N₂. Prevendo dificuldades que a presença de oxigênio na célula eletroquímica viesse acarretar, testou-se o borbulhamento do gás inerte nitrogênio. Contudo, os resultados mostraram que a estabilidade do GCE sem modificação não se manteve na presença de N₂ e não apresentou melhora significativa em relação aos experimentos executados na ausência do gás. Sendo assim, optou-se por não utilizar o nitrogênio nos experimentos posteriores, priorizando também a simplificação do sistema, e seguiu-se o plano de modificação do eletrodo.

Figura 7 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE em solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (A) na ausência de gás e (B) na presença de gás N₂.

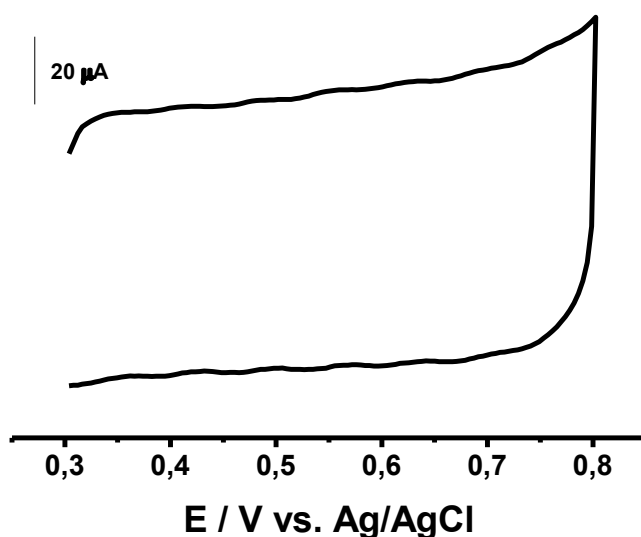


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.2 Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN

O GCE/CCN não apresentou atividade eletródica em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 7,0, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, no intervalo de potencial estudado como demonstra a Figura 8. Portanto, após a primeira camada de modificação do eletrodo o sistema em estudo continuará não interferindo na atividade eletródica do triclosan. Nota-se que este voltamograma apresentou área de corrente capacitiva maior do que o voltamograma anterior (GCE). Provavelmente, este comportamento é devido a maior carga oxidativa da matéria depositada sobre a superfície do eletrodo (LIMA, 2009).

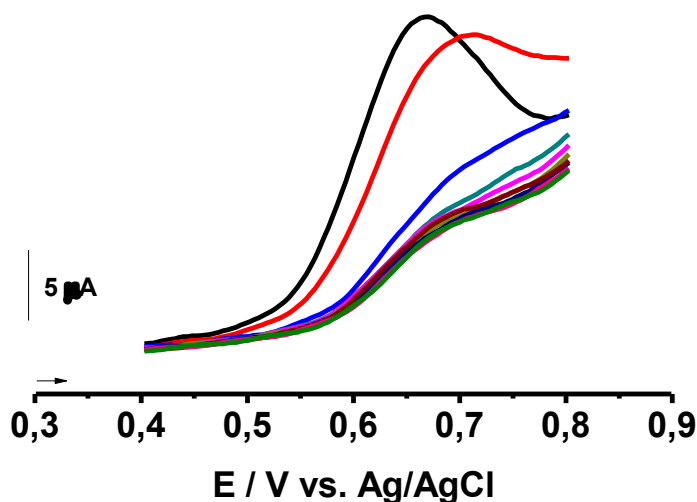
Figura 8 - Voltamograma cíclico registrado sobre o GCE/CCN em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

Investigou-se o comportamento eletroquímico do TCN sobre o GCE/CCN utilizando solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 7,0, a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, Figura 9. O eletrodo modificado apenas com CCN não apresentou estabilidade de corrente de pico, de acordo com a Figura 9. Portanto, seguiu-se agora para outra modificação (MIS), já que o filme CCN não contribuiu por si só com a estabilidade do eletrodo.

Figura 9 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/CCN em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Na presença de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

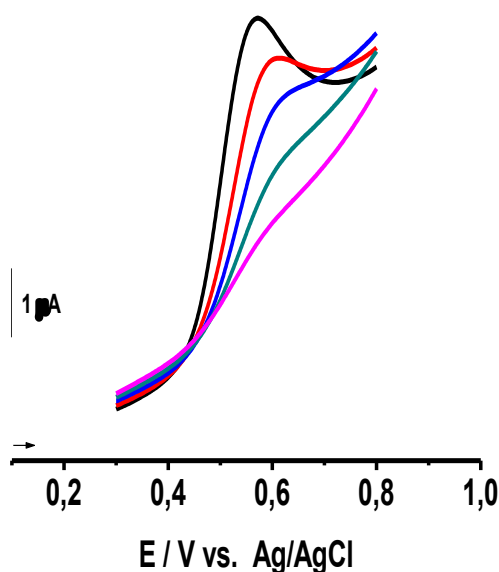


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.3 Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/MIS

A Figura 10 mostra a resposta eletroquímica obtida para o TCN sobre GCE/MIS, eletrodo de carbono vítreo modificado com um filme eletropolimerizado de MIS. Percebe-se que a corrente de pico, que inicialmente já é baixa, decresce desde o primeiro voltamograma. Isto aponta para a instabilidade deste eletrodo, pois, assim como o filme de CCN, o de MIS não atribui, por si só, estabilidade ao eletrodo.

Figura 10 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/MIS em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. (—) 1º; (—) 2º; (—) 3º (—) 4º e (—) 5º voltamogramas.



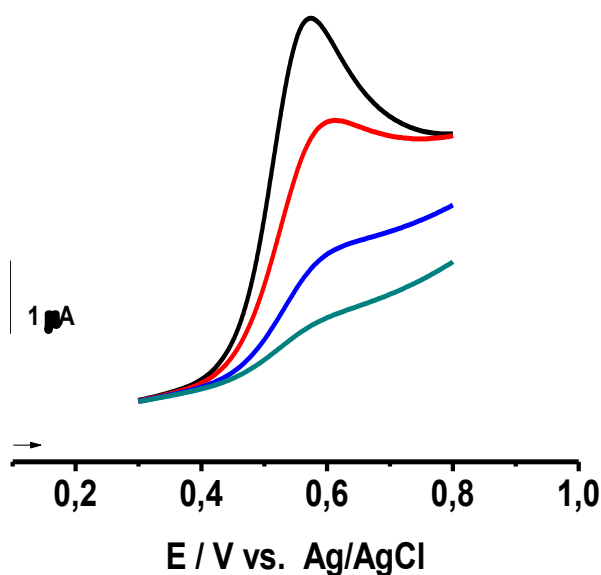
Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.4 Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/C/MIS

Então, com o intuito de justificar a presença dos nanotubos de carbono na modificação, o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de quitosana MIS (GCE/C/MIS) foi testado, pois, como discutido no item 4.2, o filme que continha os nanotubos não contribuíram para o melhoramento do eletrodo. Além disso, os nanotubos são responsáveis por parte da matéria que oxida e produz corrente capacitiva (LIMA, 2009).

Assim, a Figura 11 mostra a resposta eletroquímica obtida para o TCN sobre GCE/C/MIS. Percebe-se que a corrente de pico, que inicialmente já é baixa, decresce desde o primeiro voltamograma. Isto aponta para a instabilidade deste sensor baseado neste eletrodo.

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/C/MIS, em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; (—)1°, (—)2°, (—)3° e (—)4° voltamogramas.



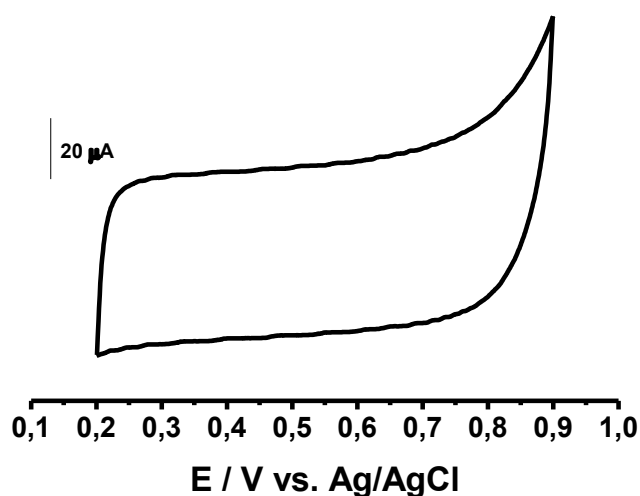
Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.5 Comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN/MIS

Com o objetivo de investigar a função dos nanotubos de carbono em conjunto ao restante da modificação, o eletrodo modificado GCE/CCN/MIS foi testado.

Nota-se que o GCE/CCN/MIS não apresentou atividade eletródica no intervalo de potencial estudado como ilustrado na Figura 12. Portanto, finalmente estabeleceu-se que o sistema em estudo não apresenta atividade eletródica que irá interferir na resposta do analito.

Figura 12 - Voltamograma registrado sobre o GCE/CCN/MIS em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

O comportamento eletroquímico do TCN sobre o GCE/CCN/MIS foi investigado utilizando solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0, a uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , Figura 13. De acordo com os resultados, o eletrodo apresentou melhor estabilidade e sensibilidade quando comparado aos eletrodos analisados anteriormente. Portanto, observa-se que os nanotubos de carbono têm função importante em conjunto com a modificação de CCN/MIS no sensor para TCN. Esta função está relacionada à estabilidade e à sensibilidade do sensor, como mostra os resultados da Figura 13.

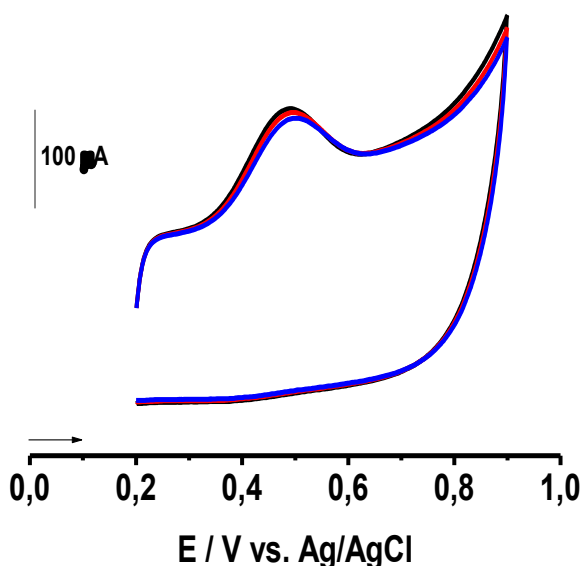
Os nanotubos de carbono são formados pelo enrolamento de folhas de grafeno. Estas folhas, por sua vez são constituídas por átomos de carbono com hibridização sp^2 , ligados por arranjos hexagonais, originando pequenos cilindros com diâmetros nanométricos (KALINKE, 2014). Interessante percebermos que, provavelmente, a espessura típica para o filme formado a partir da eletropolimerização da modificação é cerca de 10 nanômetro (PEREIRA, 2002). Nota-se, portanto, que as dimensões estruturais do filme eletropolimerizado são compatíveis com as medidas dos cilindros que formam os nanotubos de carbono. Assim, fica natural e dimensionalmente disponível grandes possibilidades de interação, melhorando as capacidades do sensor eletroquímico. Estes dados corroboram o resultado discutido no parágrafo acima.

As Figuras 13 e 14 juntas, também apresentam os voltamogramas que demonstram a influência da camada MIS na detecção do TCN. A figura 13 demonstra a estabilidade do sensor proposto através dos três voltamogramas sucessivos. Pode-se afirmar que a camada de MIS usada para modificar o GCE/CCN também contribuiu com este comportamento estável, observado na Figura 13, para o GCE/CCN/MIS. Esta afirmação é corroborada no comportamento instável dos eletrodos citados anteriormente que não foram modificados com uma camada de siloxanos impressos pelo processo sol-gel.

De acordo com a Figura 14, o destaque está na maior sensibilidade alcançado com o GCE/CCN/MIS e, além disso, este eletrodo também apresentou menor potencial de pico em relação ao voltamograma obtido com o GCE.

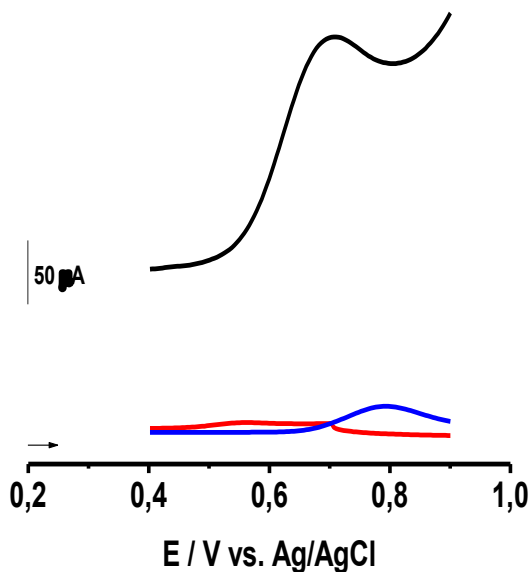
Portanto, com a finalidade de utilizar os filmes poliméricos em matrizes inorgânicas, obteve-se boa estabilidade do eletrodo, Figura 13. E ainda, com a imobilização de grupos funcionais em interação com o próprio analito, ocorreu a melhora na sensibilidade (e seletividade, teoricamente) do sensor, Figura 14. Deste modo, tem-se forte justificativa para a modificação do eletrodo (PEREIRA, 2002).

Figura 13 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/CCN/MIS em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Na presença de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$: (—) 1ª, (—) 2ª e (—) 3ª varredura.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

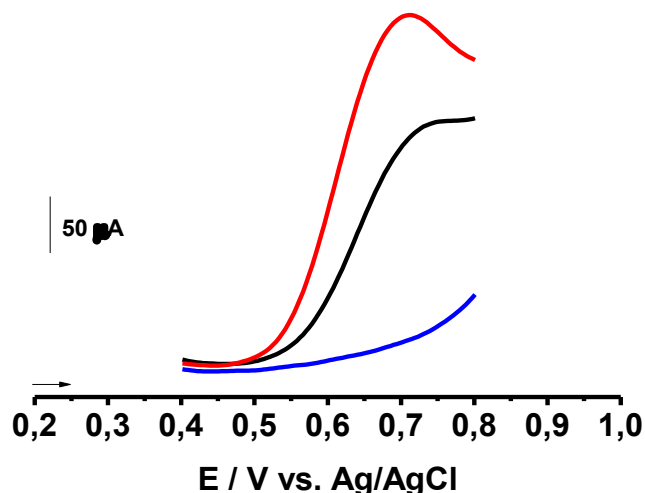
Figura 14 - Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Na presença de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$: (—) GCE/CCN/MIS, (—) GCE/CCN, (—) GCE.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

Além disso, vamos analisar a função dos moldes de TCN formados na superfície do eletrodo. A Figura 15 apresenta os voltamogramas para o GCE/CCN/MIS na ausência e presença de TCN. O primeiro voltamograma foi registrado somente com o GCE/CCN/MIS contendo as cavidades do elemento de reconhecimento TCN, ou seja, contendo um molde. Nenhum pico foi observado, indicando a eficiência do processo de remoção da molécula molde. O segundo voltamograma mostra o GCE/CCN/MIS sem molde, registrado numa solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Um pico de oxidação em $+0,71 \text{ V}$ foi detectado. Por último, o terceiro voltamograma apresenta o GCE/CCN/MIS contendo um molde na presença de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução. Esse resultado mostrou um pico de oxidação em $+0,71 \text{ V}$, porém a corrente de pico aumentou significativamente.

Figura 15 - Voltamogramas cíclicos registrados em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; v = 50 mV s⁻¹: (—) GCE/CCN/MIS contendo um molde, (—) GCE/CCN/MIS sem molde em solução de TCN 9,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e (—) GCE/CCN/MIS contendo um molde na presença de TCN 9,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

Com isso, pode-se observar que as cavidades formadas pelo *template* na superfície eletródica contribuíram significativamente para o aumento de sensibilidade no sistema estudado, uma vez que se formou um molde específico para o analito em questão facilitando a sua oxidação (JIMÉNEZ, 2012; CAO, 2012). A partir dos resultados obtidos, na realização dos experimentos posteriores, optou-se pelo GCE/CCN/MIS contendo o elemento de reconhecimento de TCN, como molde, na sua superfície.

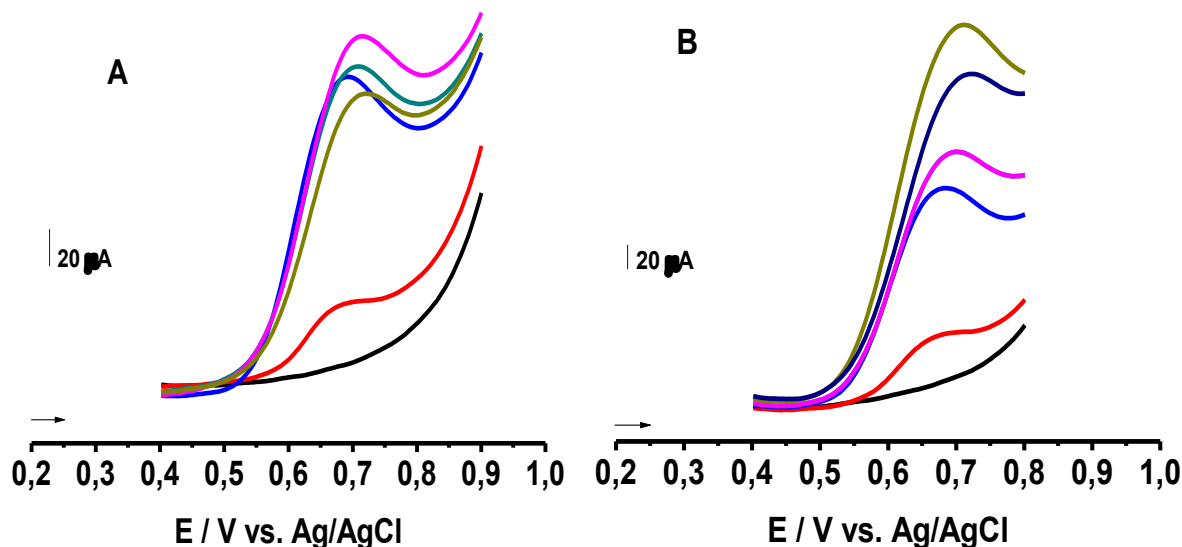
4.6 Influência dos catalisadores ácidos e básicos no comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN/MIS

Ácidos ou bases podem ser usados para catalisar as reações de hidrólise de monômeros de silanos e de condensação, presentes na formação do gel (SANTOS, 2011). A fim de investigar a influência do catalisador ácido ou básico no comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN/MIS contendo um molde, voltamogramas foram obtidos utilizando solução de TCN 9,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 7,0 a uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹, Figura 16.

A Figura 16A mostra que a corrente de pico do TCN aumentou significativamente com as varreduras sucessivas. Porém, na 4^a varredura em diante houve uma diminuição na corrente de pico.

Os resultados observados na Figura 16B mostraram que a corrente de pico do TCN aumentou proporcionalmente com o número de varreduras sucessivas.

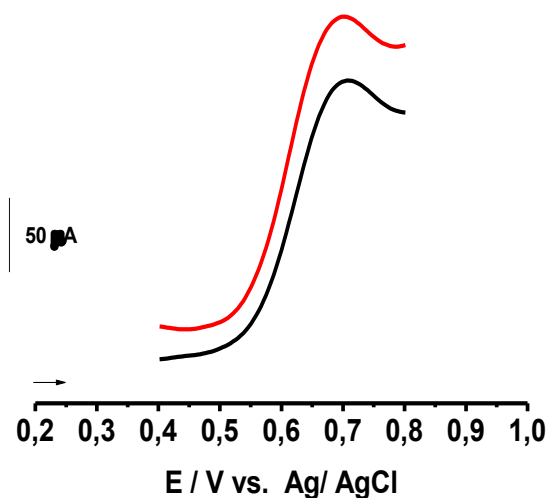
Figura 16 - Voltamogramas cíclicos sucessivos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, contendo um molde, em solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (—) GCE/CCN/MIS, (—) 1ª, (—) 2ª, (—) 3ª, (—) 4ª e (—) 5ª varreduras. (A) MIS gerado através da catálise com o ácido clorídrico e (B) MIS gerado através da catálise com o hidróxido de sódio.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

A Figura 17 mostra a resposta eletroquímica obtida para o TCN sobre GCE/CCN/MIS, contendo um molde, gerado através da catálise com o ácido clorídrico e/ou o hidróxido de sódio. Os resultados mostraram que o eletrodo impresso com filmes produzidos pelo processo sol-gel, através da catálise básica, apresentou melhor resposta analítica. Portanto, será usada a base como catalizador no processo sol-gel.

Figura 17 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, contendo um molde, em solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$: (—) MIS gerado através da catálise com o ácido clorídrico e (—) MIS gerado através da catálise com o hidróxido de sódio.

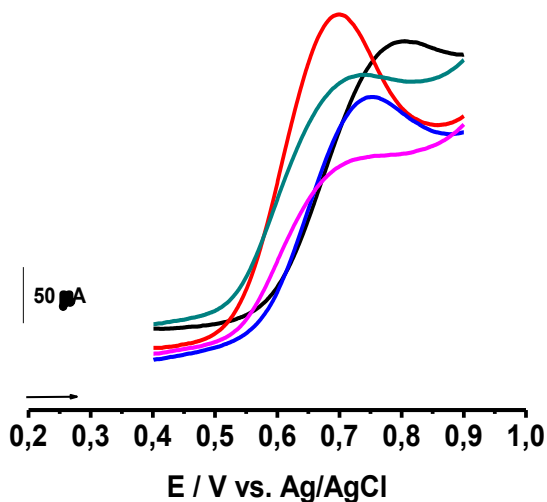


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.7 Influência da concentração do template no comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN/MIS

A Figura 18 mostra a resposta eletroquímica obtida para o TCN sobre GCE/CCN/MIS variando-se a concentração do template. Os resultados mostraram que o eletrodo impresso com filmes produzidos com uma concentração de template de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou melhor resposta analítica. Assim, será usada uma concentração de template de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ para os experimentos seguintes.

Figura 18 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS contendo um molde a (—) 0,01; (—) 0,03; (—) 0,05; (—) 0,10 e (—) 0,15 mol L^{-1} ; em solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



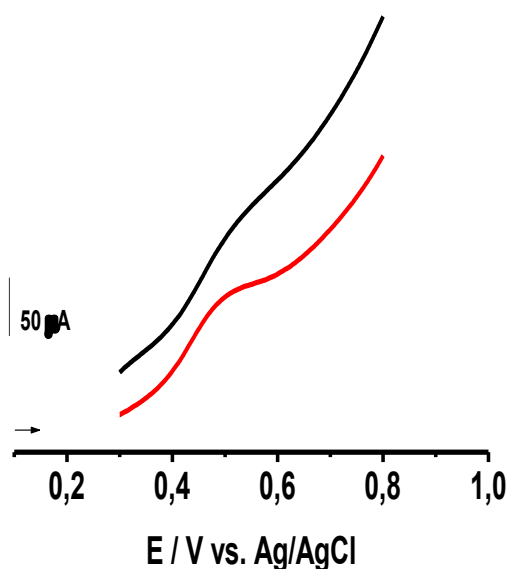
Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.8 Influência do método de deposição no comportamento eletroquímico do TCN sobre GCE/CCN/MIS

Na história dos eletrodos quimicamente modificados, o uso de uma camada de agente modificador sobre a superfície do eletrodo base, que neste estudo é o GCE, tem sido a forma mais usual de modificação (PEREIRA, 2002).

Neste sentido, a Figura 19 mostra a influência da deposição manual e da eletropolimerização do MIS na resposta eletroquímica obtida para o TCN sobre GCE/CCN/MIS.

Figura 19 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, sendo que o filme de MIS foi formado por (—) deposição manual e por (—) eletropolimerização; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

Os resultados mostraram que o método de eletropolimerização contribuiu para que o eletrodo apresentasse melhor resposta analítica. O método de deposição manual consiste, em certo sentido, em adsorção, onde o eletrodo é exposto ao modificador (PEREIRA, 2002). Apesar de ser uma técnica simples e eficiente para alguns casos, uma desvantagem que pode ter sido a causa de seu desempenho é a dessorção do modificador para o meio eletrólito, resultando também em perda de reprodutibilidade e vida útil do eletrodo (PEREIRA, 2002).

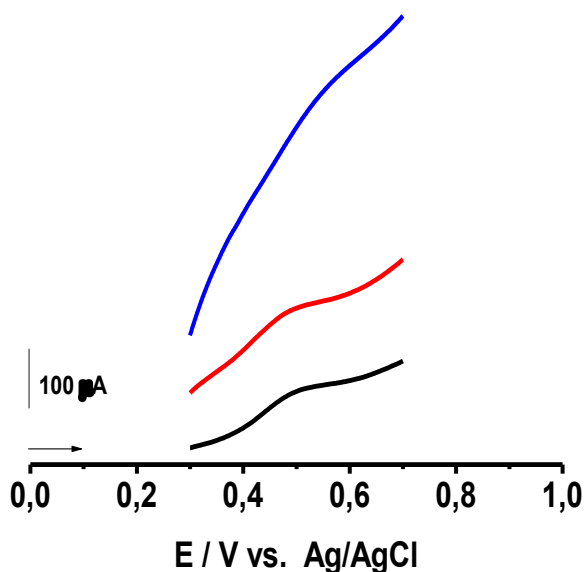
Pode ser indicado que ao utilizar esse método de deposição ocorre as reações de silanização, envolvendo os silanos utilizados na modificação e os óxidos

presentes na superfície do eletrodo. Deste modo, o eletrodo não ficou limitado a apenas uma camada de modificação, mas, como já foi descrito, utilizou-se a camada de CCN e a de MIS, de modo a ampliar a resposta eletroquímica (PEREIRA, 2002).

4.9 Influência da CCN no GCE/CCN/MIS

Com o objetivo de estudar mais profundamente a função da modificação CCN no filme formado no GCE realizou-se as medidas que seguem. A Figura 20 mostra as respostas eletroquímicas obtidas para o TCN sobre GCE/CCN/MIS variando-se a quantidade de nanotubos de carbono com a qual foi produzido o filme de CCN sobre a superfície do GCE. Os resultados mostraram que a modificação produzida com 0,008g contribuiu para que o eletrodo apresentasse melhor resposta analítica.

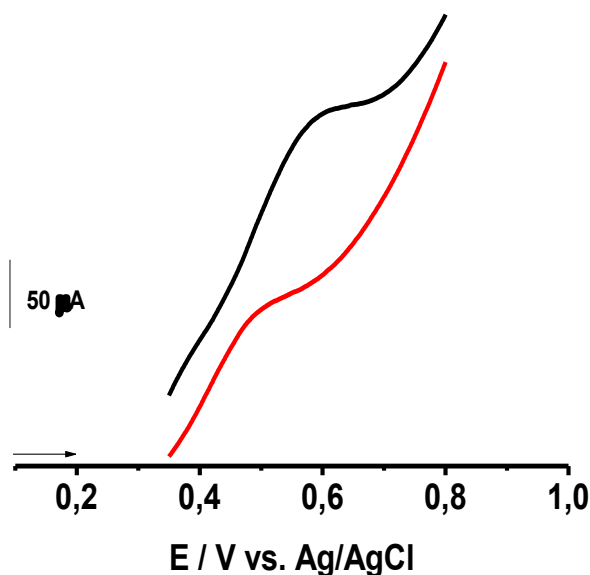
Figura 20 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a quantidade de nanotubos de carbono de (—) 0,004g, (—) 0,008g e (—) 0,012g; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

A Figura 21 mostra as respostas eletroquímicas obtidas para o TCN sobre GCE/CCN/MIS, comparando dois métodos de produção da solução de nanotubos de carbono e quitosana para formar o filme de CCN sobre a superfície do GCE. Em um método foi utilizado o agitador magnético para dispersar os nanotubos na solução de quitosana, e no outro método, utilizou-se o aparelho de ultrassom. Os resultados mostraram que a agitação magnética contribuiu para que o eletrodo apresentasse melhor resposta analítica.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, comparando o método onde utilizou-se o (—) agitador magnético para dispersar os nanotubos na solução de quitosana e onde utilizou-se o (—) sistema ultrassom; solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

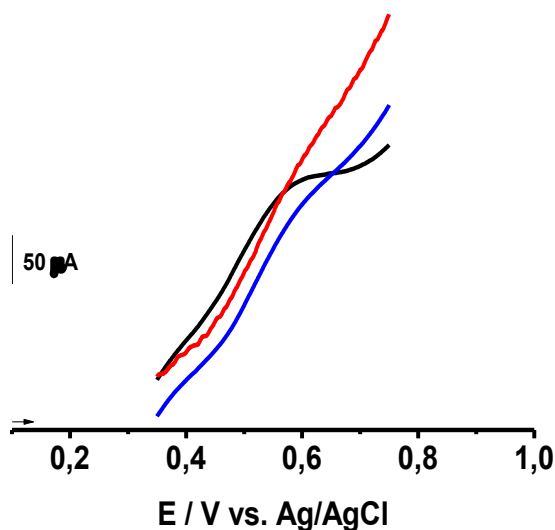


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.10 Influência do solvente no processo sol-gel

A função do solvente é formar poros no interior da estrutura polimérica, de modo a promover interação entre o analito e os monômeros funcionais. Portanto, a polaridade do solvente não deve ser elevada, pois este não deve reagir com os monômeros funcionais, ocupando os sítios reativos (LI, 2012). Então, podemos compreender os resultados da Figura 22, onde mostra as respostas eletroquímicas obtidas para o TCN sobre GCE/CCN/MIS variando-se o solvente do processo sol-gel na produção do MIS. Os resultados mostraram que o 2-etoxietanol contribuiu para que o eletrodo apresentasse melhor resposta analítica.

Figura 22 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se o solvente no processo sol-gel; (—) 2-etoxietanol, (—) clorofórmio e (—) diclorometano; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

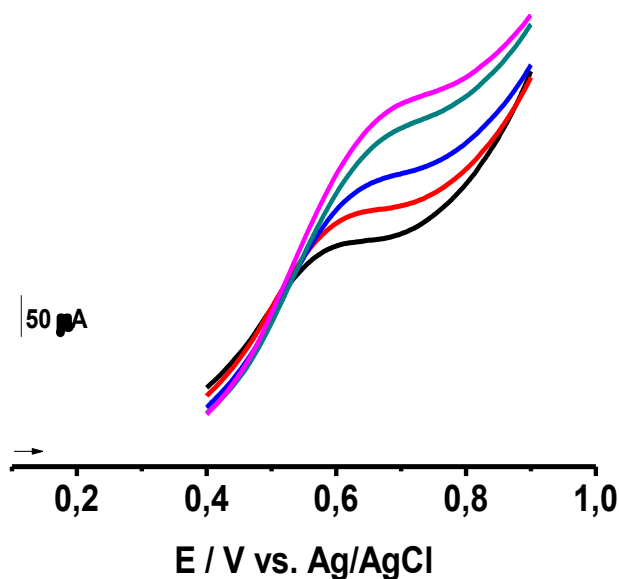


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.11 Influência do tempo de agitação na resposta do TCN em solução

A Figura 23 mostra as respostas eletroquímicas obtidas para o TCN sobre GCE/CCN/MIS variando-se o tempo de agitação da solução de TCN em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH = 7,0 antes de cada medida. De acordo com a figura, o potencial de pico aumenta com o aumento do tempo de agitação. Portanto, escolheu-se continuar trabalhando com o tempo de 5 min.

Figura 23 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se o tempo de agitação da cela eletroquímica: (—) 5, (—) 10, (—) 15, (—) 20 e (—) 30 min. Em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

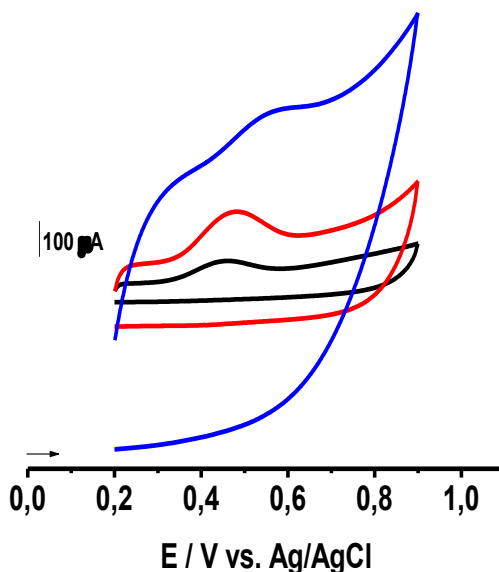


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.12 Influência do volume de solução na formação do filme de CCN

Foram realizados testes variando-se o volume de solução de CCN adicionado na superfície do GCE para posterior confecção do GCE/CCN/MIS. Os volumes estudados foram: 2, 5 e 20 μL . De acordo com Figura 24, percebe-se que o eletrodo confeccionado com 20 μL de CCN apresentou um voltamograma com uma grande área atribuída à corrente capacitiva (LIMA, 2009), enquanto o eletrodo produzido com 2 μL de CCN apresentou um voltamograma com uma pequena área, ou seja, menor corrente capacitiva e também menor sinal da oxidação para o TCN. Já o eletrodo confeccionado com 5 μL de CCN apresentou voltamograma com o melhor perfil eletroquímico para a oxidação do TCN. Deste modo seguiu-se os experimentos utilizando 5 μL de CCN.

Figura 24 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se o volume de CCN na confecção do GCE/CCN/MIS: (—) 2, (—) 5, (—) 20 μL . Em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



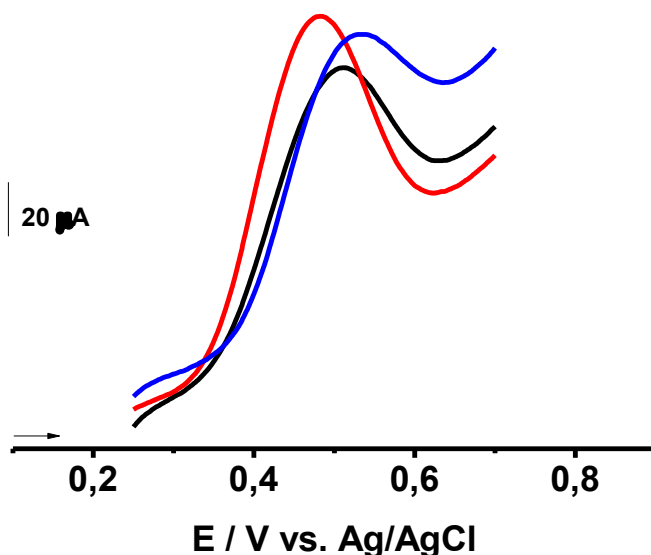
Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.13 Influência da razão entre template e monômeros funcionais na resposta do TCN em solução

Os templates podem ser moléculas que possuem fortes grupos polares, tais como carboxila e amina. Assim, essas moléculas reagem com os monômeros funcionais formando complexos estáveis (JIMÉNEZ, 2012).

A Figura 25 mostra as respostas eletroquímicas obtidas para o TCN sobre GCE/CCN/MIS variando-se a razão molar entre o template e os monômeros funcionais PTEOS e APTMS. As razões estudadas foram 1:1; 1:2 e 1:4 de template para PTEOS, e 1:1,5; 1:3 e 1:6 de template para APTMS. De acordo com a figura, as proporções de 1:2 de template para PTEOS e 1:3 de template para APTMS contribuíram para que o eletrodo apresentasse melhor resposta analítica. Então seguiu-se utilizando esta razão.

Figura 25 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a razão molar entre template e os monômeros funcionais PTEOS e APTMS: (—) 1:1 de template para PTEOS e 1:1,5 de template para APTMS, (—) 1:2 de template para PTEOS e 1:3 de template para APTMS e (—) 1:4 de template para PTEOS e 1:6 de template para APTMS; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.



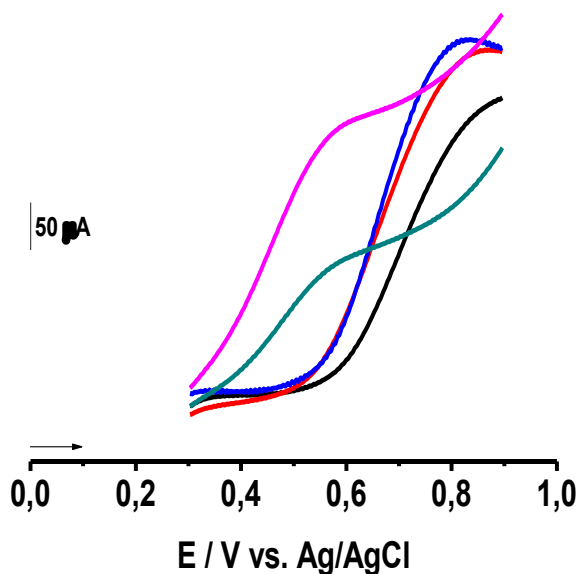
Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.14 Avaliação dos parâmetros experimentais

4.14.1 Variação da concentração hidrogeniônica do meio

A Figura 26 mostra as respostas eletroquímicas obtidas para o TCN sobre GCE/CCN/MIS variando-se o pH da solução tampão tampão fosfato utilizada como eletrólito suporte. Foram testados os seguintes potenciais hidrogeniônicos: 5,8; 6,3; 6,8; 7,3 e 7,8. O voltamograma obtido com o eletrólito em pH = 6,8 apresentou uma resposta eletroquímica para a oxidação de TCN com maior corrente de pico e melhor definição. Portanto, a solução tampão tampão fosfato em pH = 6,8 foi escolhida como eletrólito de suporte para as análises posteriores.

Figura 26 - Voltamogramas cíclicos registrados sobre o GCE/CCN/MIS em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, variando-se o pH do eletrólito suporte tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹; $v = 50$ mV s⁻¹: (—) pH = 5,8; (—) pH = 6,3; (—) pH = 6,8; (—) pH = 7,3; (—) pH = 7,8.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

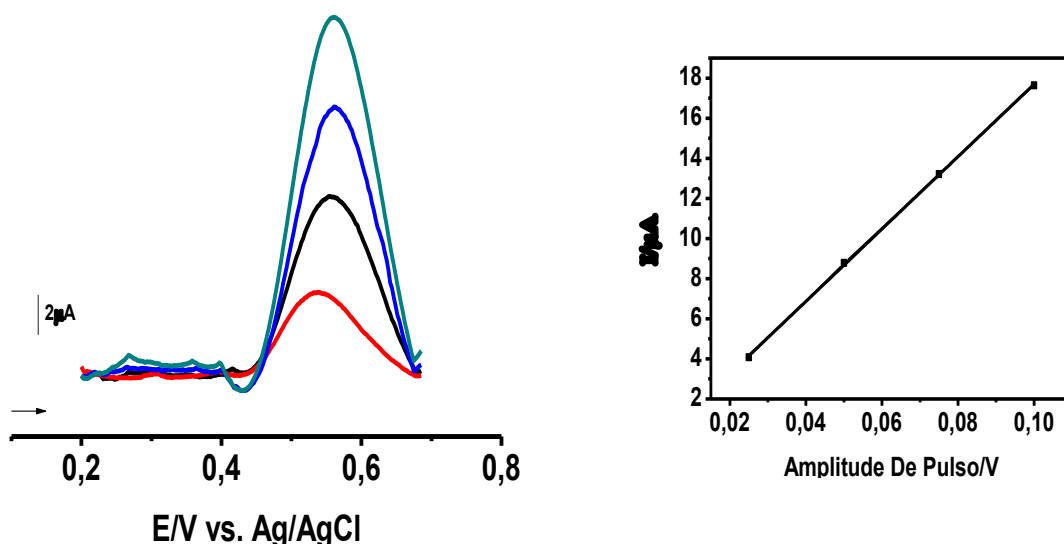
4.15 Variação dos parâmetros da voltametria de pulso diferencial

Com o objetivo de potencializar a capacidade de quantificação do sensor em estudo, utilizou-se a técnica VPD. Então, segue-se o processo de otimização dos parâmetros desta técnica, tais como amplitude de pulso, largura de pulso e velocidade de varredura.

4.15.1 Amplitude de pulso

A Figura 27 mostra as respostas eletroquímicas obtidas para o TCN sobre GCE/CCN/MIS variando-se a amplitude de pulso da técnica VPD em: 25; 50; 75 e 100 mV. Os resultados obtidos mostraram que 100 mV foi o valor de amplitude de pulso que mais contribuiu para um melhor perfil eletroquímico da oxidação do triclosan. Assim, o valor que será utilizado nas medidas posteriores será este.

Figura 27 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a amplitude de pulso: (—) 25; (—) 50; (—) 75; (—) 100 mV; em solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

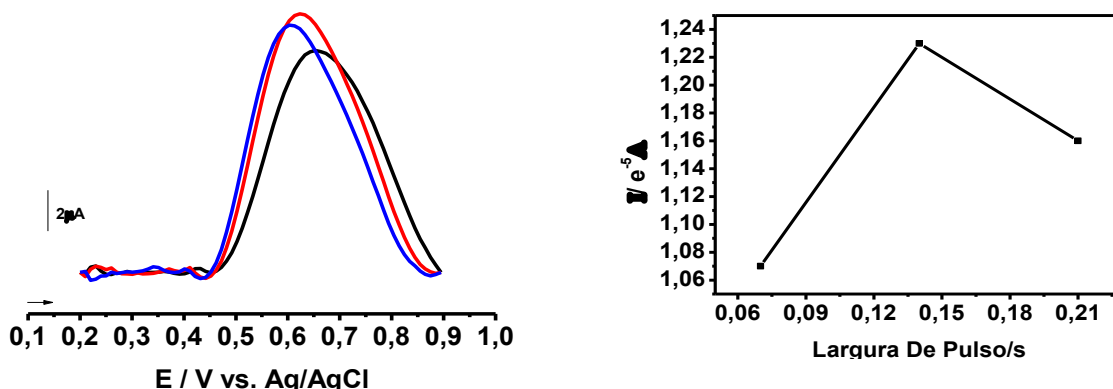


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.15.2 Largura de pulso

A Figura 28 mostra as respostas eletroquímicas obtidas para o TCN sobre GCE/CCN/MIS variando-se a largura de pulso em: $0,070$; $0,140$ e $0,210 \text{ s}^{-1}$. Os resultados obtidos mostraram que 140 s^{-1} foi o valor de largura de pulso que mais contribuiu para um melhor perfil eletroquímico. Assim, o valor que será utilizado nas medidas posteriores será este.

Figura 28 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a largura de pulso: (—) 0,070; (—) 0,140; (—) 0,210 s⁻¹; em solução de TCN 9,1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em tampão tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 6,8.

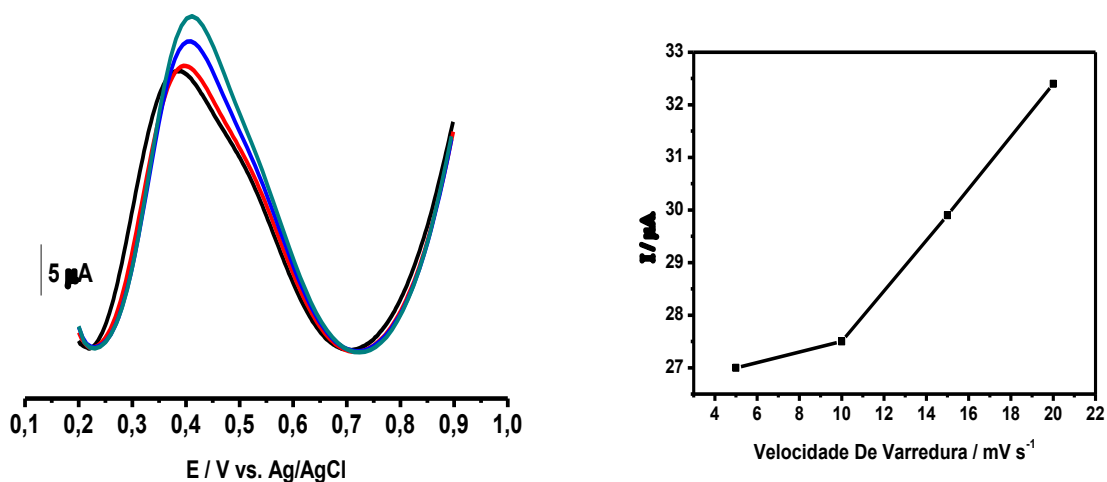


Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.15.3 Velocidade de varredura

A Figura 29 mostra as respostas eletroquímicas obtidas para o TCN sobre GCE/CCN/MIS variando-se a velocidade de varredura da técnica VPD em: 5; 10; 15 e 20 mV s⁻¹. Os resultados obtidos mostraram que 20 mV s⁻¹ foi o valor de velocidade de varredura que mais contribuiu para um melhor perfil eletroquímico da oxidação do triclosan. Assim, o valor que será utilizado nas medidas posteriores será este.

Figura 29 - Voltamogramas de pulso diferencial registrados sobre o GCE/CCN/MIS, variando-se a velocidade de varredura: (—) 5; (—) 10; (—) 15; (—) 20 mV s⁻¹; em solução de TCN 9,1 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ em tampão tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 6,8.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

4.16 Estudo eletroanalítico do TCN

A detecção direta do TCN sobre um GCE/CCN/MIS, utilizando técnicas voltamétricas, pode ser uma maneira simples para determinar a presença deste antibacteriano em amostras biológicas e ambientais.

4.16.1 Curva analítica

Com o propósito de avaliar a possível aplicação do GCE/CCN/MIS como sensor voltamétrico para a detecção de TCN, após a otimização das condições experimentais da modificação CCN/MIS sobre o GCE (Tabela 1) uma curva analítica foi obtida numa faixa linear de concentração de $2,00 \times 10^{-6}$ a $1,80 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, em tampão tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 6,8.

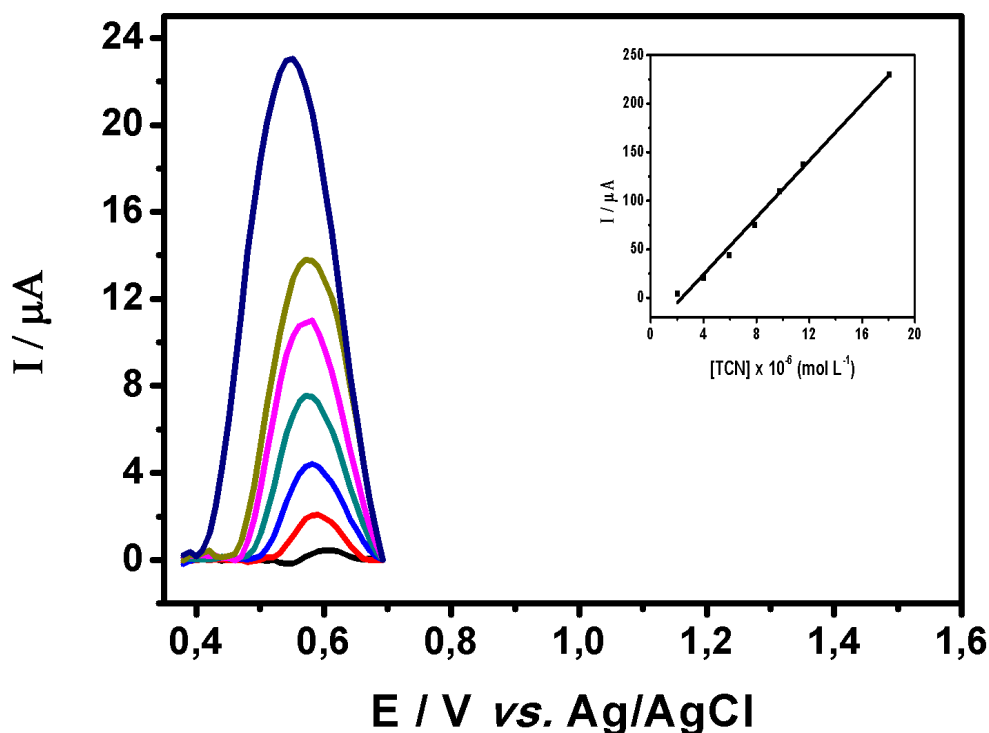
Tabela 1 - Otimizações no desenvolvimento do GCE/CCN/MIS e nas condições experimentais.

Estudo	Variações	Seleção
Catalizador	Ácido; base	Base
Concentração do template TCN	0,01; 0,03; 0,05; 0,10; 0,15 mol L ⁻¹	0,03 mol L ⁻¹
Método de deposição	Deposição manual; eletropolimerização	Eletropolimerização
Quantidade de nanotubos	0,004; 0,008; 0,012g	0,008 g
Método de dispersão dos nanotubos	Agitador magnético; ultrassom	Agitador magnético
Solvente	2-etoxietanol; clorofórmio; diclorometano	2-etoxietanol
Tempo de agitação da cela	5; 10; 15; 20; 30 min	5 min
Volume de CCN depositado	2; 5; 20 µL	5 µL
Template:monômeros	1:1 template:PTEOS e 1:1,5 template:APTMS; template:PTEOS e 1:3 template:APTMS; template:PTEOS e 1:4 template:APTMS; template:PTEOS e 1:6 template:APTMS	1:2 template:PTEOS e 1:3 template:APTMS
pH	5,8; 6,3; 6,8; 7,3;7,8	6,8
Amplitude de pulso	25; 50; 75; 100 V	100 mV
Largura de pulso	0,070; 0,140; 0,210 s ⁻¹	0,140 s ⁻¹
Velocidade de varredura	5; 10; 15; 20 mV s ⁻¹	20 mV s ⁻¹

Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

A Figura 30 mostra os voltamogramas resultantes da adição das diferentes concentrações de TCN sobre GCE/CCN/MIS, onde é possível observar o aumento proporcional da corrente de pico com o aumento da concentração do antibacteriano.

Figura 30 - Voltamogramas em pulso diferencial para oxidação de TCN sobre GCE/CCN/MIS em tampão tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ pH = 6,8, 20 mV s⁻¹, numa faixa linear de concentração de 2,00 x 10⁻⁶ a 1,80 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. (—) 2,00 x 10⁻⁶, (—) 3,98 x 10⁻⁶, (—) 5,93 x 10⁻⁶, (—) 7,84 x 10⁻⁶, (—) 9,71 x 10⁻⁶, (—) 1,15 x 10⁻⁵, (—) 1,80 x 10⁻⁵ mol L⁻¹.



Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

A dependência linear da I_p (corrente de pico) com a concentração do antibacteriano em solução, Figura 30, mostrou que a curva de trabalho para o TCN sobre a superfície eletródica estudada pode ser expressa pela Equação 1:

$$\Delta I / \mu A = -34,28 (\pm 4,93) + 1,46 \times 10^7 (\pm 0,050 \times 10^7) [TCN] / \text{mol L}^{-1} \quad (\text{Equação 1})$$

com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,9929$ para $N = 7$.

4.17 Limites de detecção e quantificação

Sabe-se que as figuras de mérito constituem os parâmetros requeridos para validação do método analítico proposto. Com esse intuito, avaliou-se o sistema quanto a sua sensibilidade e LD.

Entende-se como sensibilidade de um método a capacidade que este tem, em determinado nível de confiança, de distinguir duas concentrações próximas (MOCAK, 1997). Do ponto de vista prático, a sensibilidade de calibração constitui a inclinação da curva analítica (b) (MOCAK, 1997), cujo valor encontrado foi da ordem de $1,46 \times 10^7 (\pm 0,050 \times 10^7) \mu\text{A L mol}^{-1}$, a qual foi utilizada para estimar o LD do método. O LD foi calculado com base na Equação 2. Foram registradas 10 medidas dos brancos a fim de estimar o desvio padrão da média aritmética ($S_b = 0,063 \mu\text{A}$), os quais são de extrema importância para avaliar a resposta da metodologia. Sendo assim, o LD obtido foi de $1,29 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

$$LD = \frac{3S_b}{b} \quad (\text{Equação 2})$$

O desempenho do sensor baseado no GCE/CCN/MIS foi comparado com outros sensores para triclosan presentes na literatura (Tabela 2).

Tabela 2 – Comparação do GCE/CCN/MIS com outros eletrodos.

Eletrodo	Faixa Linear ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Referência
Modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas	0,18 - 6	5,7	(YANG, 2009)
Carbono impresso	1,2 - 1000	1,2	(PEMBERTON, 1999)
Gota pendente de mercúrio	0,0086 - 0,21	0,0066	(SAFAVI, 2003)
MIP eletropolimerizado	0,2 - 3,0	0,08	(LIU, 2009)
GCE/CCN/MIS	2 - 18	0,01	Presente estudo

Fonte: ARAÚJO, J. A., 2015.

De acordo com a Tabela 2, podemos perceber que a faixa linear de resposta do GCE/CCN/MIS é mais extenso que os demais, exceto o do eletrodo de carbono impresso. Já em relação ao LD, o GCE/CCN/MIS possui o menor valor, exceto quando comparado ao eletrodo de gota pendente de mercúrio. Porém, vale ressaltar que esse eletrodo de mercúrio apresenta um alto nível de toxicidade (YANG, 2009).

Estes resultados indicam o GCE/CCN/MIS é comparável aos outros eletrodos da literatura. Portanto, fica fortemente argumentado o desenvolvimento de uma excelente plataforma para um sensor eletroquímico baseado em impressão molecular pela técnica sol-gel para detectar triclosan em diferentes matrizes ambientais e biológicas.

5 CONCLUSÕES

A impressão molecular pelo processo sol-gel se mostrou eficiente para gerar um filme de siloxanos impresso molecularmente na superfície do GCE/CCN para dar origem ao GCE/CCN/MIS, o qual foi usado na construção do sensor para detectar TCN. O elemento de reconhecimento baseado no template TCN aumentou a sensibilidade do sistema. Isto foi proporcionado pelos moldes criados na superfície da camada de siloxanos que promoveram interação entre o analito e os grupos funcionais. As camadas de modificação sinergicamente funcionaram de modo a dar estabilidade, sensibilidade e seletividade ao GCE/CCN/MIS. Interessante notar que o sensor desenvolvido conserva a robustez típica de sensores eletroquímicos combinada com seletividade, característica marcante dos sensores biológicos.

Os resultados mostraram que as condições otimizadas para se obter melhor resposta analítica para o TCN são: catálise básica no processo sol-gel, concentração de template de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$, método de eletropolimerização, modificação produzida com agitador magnético, a partir de 0,008g de nanotubos de carbono e com $5 \text{ }\mu\text{L}$ de CCN, solvente 2-etoxietanol, tempo de agitação da solução de 5 min, razão 1:2 de template para PTEOS e 1:3 de template para APTMS e $\text{pH} = 6,8$ do tampão fosfato contribuíram para que o sensor proposto apresentasse melhor resposta analítica para o TCN.

Devido à alta sensibilidade da técnica de VPD e minimização da corrente capacitiva, uma curva analítica foi construída para a determinação de TCN sobre o eletrodo proposto, numa faixa linear de concentração de $2,00 \times 10^{-6}$ a $1,80 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ com um $\text{LD} = 1,29 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Portanto, fica fortemente argumentado o desenvolvimento de uma excelente plataforma para um sensor eletroquímico estável, sensível e seletivo baseado em impressão molecular pela técnica sol-gel para detectar triclosan.

6 REFERÊNCIAS

BERTOTTI, M. et al. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química nova**, São Paulo, v. 6, n. 1, p. 1318-1325, 2006.

BOYLE, A. et al. Application of the electronic conducting polymers as sensors: polyaniline in the solid state for detection of solvent vapours and polypyrrole for detection of biological ions in solutions. **Synthetic met.**, 38041 Grenoble, v. 28, n. 1-2, p. 769, 1989.

CAO, S. et al. The Fabrication and development of molecularly imprinted polymer-based sensors for environmental application. **Molecularly imprinted sensors**, Jiangsu, v. 1, n. 1, p. 57-72, 2012.

CHU, S. G. et al. Simultaneous determination of triclocarban and triclosan in municipal biosolids by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of chromatography**, Ontario, v. 1164, n. 1, p. 212, 2007.

DAI, H. et al. Electrochemical detection of triclosan at a glassy carbon electrode modifies with carbon nanodots and chitosan. **Electrochimica acta**, Fujian 350004, v. 80, n. 1, p. 362-367, 2012.

HUI, Z. M. et al. Molecularly imprinted sol-gel sensors. **Molecularly imprinted sensors**, Beijing, v. 1, n. 1, p. 303-337, 2012.

JIMÉNEZ, D. A. et al. Molecularly imprinted electrochemical sensors: past, present, and future. **Molecularly imprinted sensors**, Oviedo, v. 1, n. 1, p. 1-33, 2012.

KALINKE, A. H. et al. Nanocompósitos entre nanotubos de carbono e nanopartículas de platina: preparação, caracterização e aplicação em eletro-oxidação de álcoois. **Química nova**, Curitiba-PR, v. 37, n. 8, p. 1289-1296, 2014.

LI, J. et al. Molecularly imprinted polymers as recognition elements in sensors. **Molecularly imprinted sensors**, Guangxi, v. 1, n. 1, p. 35-55, 2012.

LIMA, E. M. S. et al. **Desenvolvimento de metodologia eletroanalítica para determinação de triclosan em águas naturais**. 2009. 116 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE.

LIU, Y. et al. Development and characterization of an amperometric sensor for triclosan detection based on electropolymerized molecularly imprinted polymer. **Microchemical Jornal**, Jiangsu, v. 91, n. 1, p. 222-226, 2009.

MOCAK, J. et al. A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques. **Pure & applied chemistry**, Victoria, v. 69, n. 1, p. 297, 1997.

MOYO, M. et al. Improved electro-oxidation of triclosan at nano-zinc-oxide-multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. **Sensors and actuators B**, Pretoria, v. 209, n. 1, p. 898-905, 2015.

PEMBERTON, R. M. et al. Electrochemical behaviour of triclosan at a screen-printed carbon electrode and its voltammetric determination in toothpaste and mouthrinse products. **Anal. chim. acta**, Bristol, v. 390, n. 1-3, p. 107-115, 1999.

PEREIRA, A. C. et al. Tendências em modificação em eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química nova**, Campinas, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.

PIETROGRANDE, M. C. et al. GC-MS Analytical methods for the determination of personal-care products in water matrices. **TrAC trends in analytical chemistry**, 44100 Ferrara, v. 26, n. 11, p. 23-26, 2007.

PILETSKY, S. et al. MIP-based sensors. **Molecularly imprinted sensors**, Bedfordshire, v. 1, n. 1, p. 339-354, 2012.

RASMUSSEN, H. T. et al. Determination of triclosan in human dental plaque by gas chromatography with atomic emission detection. **J. high resol. chromatogr**, v. 19, n. 1, p. 359-361, 1996.

ROY, M. P. et al. Electrochemical behaviour of triclosan at a screen printed carbon electrode and its voltammetric determination in toothpaste and mouthrinse products. **Analytica chimica acta**, Bristol, v. 390, n. 1, p. 107-115, 1999.

SAFAVI, A. et al. Electrochemical determination of triclosan at a mercury electrode. **Analytica chimica acta**, Shiraz 71454, v. 494, n. 1-2, p. 225-233, 2003.

SANTOS, W. J. R. et al. Novel electrochemical sensor for the selective recognition of chlorogenic acid. **Analytica chimica acta**, Campinas, v. 695, n. 1-2, p. 44-50, 2011.

WU, J. L. et al. Triclosan determination in water related to wastewater treatment. **Talanta**, Hong Kong SAR, v. 72, n. 1, p. 1650, 2007.

YANG, J. et al. Electrochemical sensor for rapid detection of triclosan using a multiwall carbon nanotube film. **J. agric. food chem.** Wuhan 430074, v. 57, n. 20, p. 9403-9407, 2009.

YANG, Y. et al. Electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymer film via sol-gel technology and multi-walled carbon nanotubes-chitosan functional layer for sensitive determination of quinoxaline-2-carboxylic acid. **Biosensors and bioelectronics**, Tianjin, v. 47, n. 1, p. 475-481, 2013.

YU, J. C. et al. Photocatalytic oxidation of triclosan. **Chemosphere**, Hong Kong, v. 1, n. 65, p. 390-399, 2006.