



RECONHECIMENTO MOLECULAR E RESPOSTA ELETROQUÍMICA DE FILMES SILOXANOS NANOESTRUTURADOS PARA COMPOSTO FENÓLICO NITRADO

Walker de L. Cordeiro¹; Lucas M. F. Barros²; Jailson S. Silva³; Sarah K. M. C. R. Lima²; Phabyanno R. Lima⁴

¹ Universidade Estadual de Alagoas, Campus III, Rodovia AL-115, Km 3, Palmeira dos Índios/AL - 57604-595

² Instituto Federal de Alagoas, Campus Maceió, Avenida do Ferroviário, 530 - Maceió/AL - 57020-600

³ Escola Municipal Democrático Sarmento, Av. Dr. Fernando Sarmento, 33 São Luís do Quitunde/AL - 57920-000

⁴ Instituto Federal de Alagoas, Campus Marechal Deodoro, R. Lourival Alfredo, 176 - MD/AL - 57.160-000
phabyanno.lima@ifal.edu.br

Palavras-Chave: Polímero Impresso Molecularmente, Sensor Eletroquímico, Nitrocompostos

Introdução

O 4-nitrofenol (4-NF) é um composto fenólico nitrado utilizado como intermediário em processos industriais, incluindo a síntese de fármacos, pesticidas, corantes e plásticos, sendo sua presença relatada em efluentes industriais (LIU; ZHANG; WANG; ZHAO, 2021). A ocorrência de fenóis e seus derivados em águas naturais e efluentes representa uma preocupação ambiental devido aos efeitos tóxicos associados a esses compostos (ROY; SARKAR; MONDAL, 2021). Nesse contexto, o desenvolvimento de estratégias analíticas para a detecção e quantificação de 4-NF apresenta relevância para o monitoramento ambiental (GUO; ZHANG; WANG; LIU, 2023).

Métodos cromatográficos e espectrofotométricos são empregados na determinação de 4-NF, porém podem envolver etapas de pré-tratamento, maior tempo de análise e instrumentação de custo elevado (YIN; ZHOU; AI, 2010). Métodos eletroquímicos, por sua vez, apresentam características favoráveis, como simplicidade, rapidez, baixo custo, possibilidade de miniaturização e potencial para monitoramento em linha (AHMAD; GUO; LI; ZHANG, 2022). A presença do grupo nitro também favorece processos de redução eletroquímica, tornando o 4-NF uma espécie de interesse para o desenvolvimento de plataformas eletroanalíticas (LIMA; SANTOS; KUBOTA, 2008; ROY; SARKAR; MONDAL, 2021)..

O desempenho dessas plataformas está relacionado, entre outros fatores, à capacidade de promover interações adequadas e seletivas com a espécie de interesse (AHMAD; GUO; LI; ZHANG, 2022). A impressão molecular constitui uma estratégia para obtenção de materiais contendo sítios de reconhecimento associados à molécula molde (DE MIDDELEER; DUBRUEL; DE NAEYER, 2016). Nesse contexto, o processo sol-gel possibilita a obtenção de



matrizes siloxânicas e filmes sobre superfícies transdutoras, permitindo associar o reconhecimento molecular à resposta do sistema de detecção (FARRINGTON; REGAN, 2007). A incorporação de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) constitui uma estratégia adicional para modificar a interface eletroquímica, contribuindo para suas características de condução eletrônica e área superficial (LIU; ZHANG; WANG; ZHAO, 2021).

A integração dessas estratégias representa uma continuidade da linha de investigação do grupo de pesquisa na utilização de materiais siloxânicos, impressão molecular e interfaces nanoestruturadas para o desenvolvimento e aplicação de sensores eletroquímicos em diferentes matrizes de interesse. Neste trabalho, foi desenvolvida uma plataforma constituída por eletrodo de carbono vítreo modificado com MWCNT funcionalizados com viniltrimetoxissilano (VTMS), sobre a qual foi preparado um filme siloxano molecularmente impresso, utilizando 4-NP como molécula molde. A abordagem busca associar o reconhecimento molecular proporcionado pelo filme às características eletroquímicas da interface nanoestruturada, visando avaliar sua resposta frente ao composto fenólico nitrado e seu potencial para aplicação eletroanalítica.

Material e Métodos

Os eletrodos de carbono vítreo (ECV) foram inicialmente polidos mecanicamente com alumina (1,0; 0,5 e 0,3 μm), lavados com água destilada e etanol e utilizados na preparação das plataformas sensoras. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNT) foram funcionalizados com viniltrimetoxissilano (VTMS), utilizando 50 mg de MWCNT em 70 mL de N,N-dimetilformamida (DMF), sob atmosfera de N_2 e agitação por 20 min. Em seguida, foram adicionados 80 mg de AIBN e 8 mL de VTMS, mantendo-se a mistura a 70 $^{\circ}\text{C}$ por 48 h. Após resfriamento, o material foi filtrado a vácuo em membrana de PTFE (0,20 μm), lavado com DMF e disperso para modificação dos ECV. Aliquotas de 4 μL da dispersão foram depositadas sobre a superfície dos eletrodos, permanecendo à temperatura ambiente por 24 h.

O filme siloxano molecularmente impresso (MIS) foi preparado pelo processo sol-gel, utilizando TEOS, feniltrietoxissilano (PTEOS) e 3-aminopropiltrimetoxissilano (APTMS) em 2-etoxietanol, na presença de 4-NP como molécula molde. Foram utilizados 400 μL de TEOS, 65 μL de PTEOS e 65 μL de APTMS em 3 mL de 2-etoxietanol. Após adição de HCl e água e agitação por 40 min à temperatura ambiente, 2 mL do sol foram misturados a 700 μL de solução de 4-NF (0,03 mol L^{-1}) em 2-etoxietanol e mantidos sob agitação por mais 40 min. O sol foi então depositado sobre o ECV previamente modificado com MWCNT-VTMS e seco à temperatura ambiente. Um filme de siloxano não impresso (NIS), preparado na ausência da molécula molde, foi utilizado como controle. A extração do 4-NF foi realizada por imersão do sensor em metanol contendo 10% de ácido acético, seguida de secagem à temperatura ambiente por 24 h.

As plataformas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Shimadzu VEGA3), análise termogravimétrica (TGA, Shimadzu DTG-60), espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, Shimadzu IRAffinity-1) e microscopia de força atômica (AFM, Shimadzu SPM-9700). A avaliação eletroquímica foi realizada por voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (VPD), utilizando potenciostato Echo Chemie (Autolab® PGSTAT-30) e software NOVA 2.1. As medidas foram conduzidas em célula de 5,0 mL contendo tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0), empregando Ag/AgCl como eletrodo de referência, fio de platina como eletrodo auxiliar e ECV modificado como eletrodo de trabalho, à temperatura ambiente.

Resultados e Discussão

A formação da rede organossiloxânica e as modificações promovidas pelo processo de impressão molecular foram avaliadas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia de força atômica (AFM), análise termogravimétrica (TGA) e técnicas eletroquímicas (GUO; ZHANG; WANG; LIU, 2023; DE MIDDELEER; DUBRUEL; DE NAEYER, 2016). Essas caracterizações forneceram informações complementares sobre a composição química, morfologia, topografia e estabilidade térmica dos materiais, permitindo comparar rigorosamente o siloxano molecularmente impresso (MIS) com o polímero não impresso (NIS) (AHMAD; GUO; LI; ZHANG, 2022).

O espectro de FTIR do 4-nitrofenol puro (Fig. 1) apresentou uma banda larga em 3326 cm⁻¹, atribuída ao estiramento O–H envolvido em ligações de hidrogênio, e um sinal em 3080 cm⁻¹ correspondente ao estiramento C–H aromático. As absorções em 1595 e 1499 cm⁻¹ foram relacionadas às vibrações do anel aromático, enquanto as bandas em 1523 e 1347 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo nitro (NO₂). Observaram-se ainda sinais em 1224 cm⁻¹ (estiramento C–O fenólico) e 852 cm⁻¹ (ligação C–N do grupo nitroaromático). Os espectros do MIS e do NIS apresentaram perfis muito semelhantes entre si (Fig. 1), confirmando que a incorporação do 4-nitrofenol durante a síntese não alterou a composição química fundamental da rede organossiloxânica.

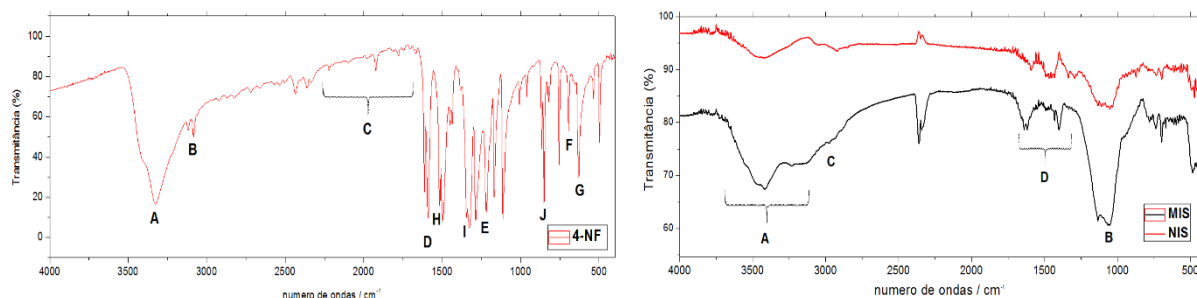


Figura 1. Espectro de IFTR do padrão 4-NF, MIS e NIS na faixa de 4.000-400 cm⁻¹ em pastilhas de KBr.

A região entre 3700 e 3100 cm^{-1} foi associada à presença de água residual e de grupos Si–OH não completamente condensados. A banda intensa próxima de 1050 cm^{-1} confirmou a consolidação da rede organossiloxânica (ligações Si–O–Si), enquanto o sinal em $\sim 2920 \text{ cm}^{-1}$ foi atribuído aos grupos C–H alifáticos. A ausência de sinais claramente resolvidos do 4-nitrofenol no MIS pode ser explicada pela baixa proporção da molécula-molde frente à massa do polímero e pela sobreposição de suas absorções com as bandas intensas da matriz. Assim, a seletividade da plataforma não resulta da formação de novas ligações covalentes, mas sim do arranjo espacial dos grupos funcionais organizados ao redor da molécula-molde durante a polimerização (FARRINGTON; REGAN, 2007; AHMAD; GUO; LI; ZHANG, 2022).

As micrografias por MEV (Fig. 2) evidenciaram distinções morfológicas marcantes. O NIS apresentou superfície relativamente compacta e homogênea, constituída por aglomerados irregulares e partículas com dimensões de até $\sim 0,2 \mu\text{m}$ (observadas em ampliações de 13x a 5,09 kx). A ausência de cavidades bem definidas é coerente com a síntese realizada sem a molécula-molde. No MIS antes da extração, verificou-se uma superfície mais heterogênea e rugosa, indicando que o 4-nitrofenol influenciou a organização do polímero, embora os sítios estivessem ocupados. Após a extração do analito, as imagens (2,07 kx a 11,10 kx) revelaram regiões altamente irregulares e porosas. Essa alteração é compatível com a criação de cavidades de reconhecimento que apresentam distribuição espacial e ambiente químico favoráveis ao religamento do 4-nitrofenol (GUO; ZHANG; WANG; LIU, 2023; LIU; ZHANG; WANG; ZHAO, 2021). Essa maior rugosidade amplia a área superficial acessível à solução e favorece a interação do analito com a interface sensora (DE MIDDELEER; DUBRUEL; DE NAEYER, 2016).

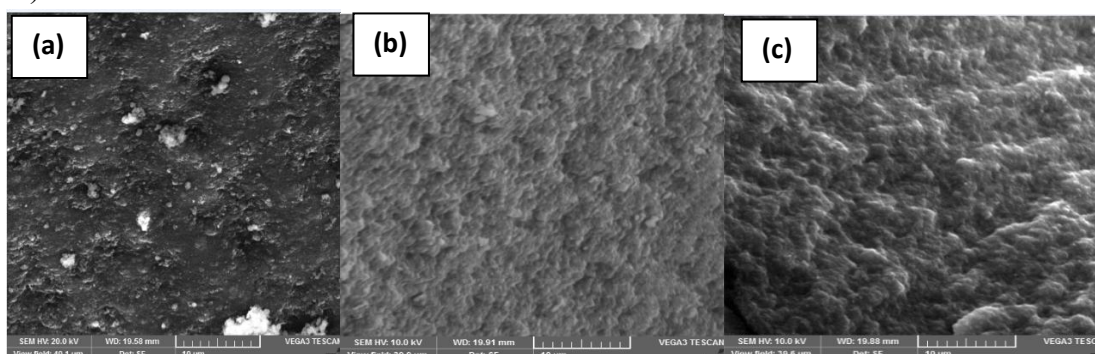


Figura 2. MEV do (a) NIS, (b) MIS antes da extração e (c) MIS após processo de extração em 3,45 kx.

As análises de AFM (Fig.3A,B) confirmaram os dados topográficos de MEV em escala nanométrica. A superfície do NIS mostrou distribuição uniforme, enquanto o MIS apresentou elevada heterogeneidade e rugosidade. Esse aumento de rugosidade contribui para o acesso do analito aos sítios impressos e eleva a área eletroquimicamente ativa, auxiliando a etapa de pré-concentração (GUO; ZHANG; WANG; LIU, 2023). Pela análise termogravimétrica (TGA), o 4-nitrofenol puro exibiu um evento predominante de decomposição, enquanto o MIS e o NIS apresentaram perfis de estabilidade térmica característicos de redes organossiloxânicas (Fig.

3b) (AHMAD; GUO; LI; ZHANG, 2022). As diferenças entre o MIS pré e pós-extração comprovaram a remoção efetiva do analito, sem comprometer a integridade estrutural do polímero.

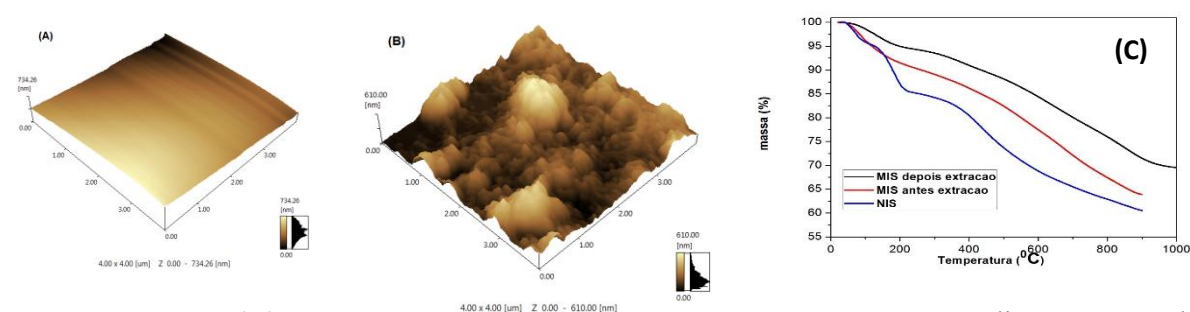


Figura 3. AFM (A) NIS e (B) MIS. (C) Termogramas MIS e NIS. Condições: Taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, fluxo de gás $\text{N}_2(\text{g})$ de 50 mL min^{-1} de 25 a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

A caracterização eletroquímica da plataforma MIS-ECV/MWCNT-VTMS foi realizada por voltametria cíclica em tampão fosfato $0,1\text{ mol L}^{-1}$ (pH 7,0), entre $+0,50$ e $-1,00\text{ V}$ vs. Ag/AgCl (Fig.4). Na primeira varredura catódica, observou-se um pico irreversível de redução em $\sim -0,70\text{ V}$, referente à conversão do grupo nitro a 4-hidroamilaminofenol. A ausência inicial de picos entre $+0,50$ e $-0,20\text{ V}$ confirmou que a espécie eletroativa não estava presente antes dessa redução. Na varredura reversa, surgiu um pico de oxidação em $\sim +0,19\text{ V}$ (oxidação da hidroamilamina ao derivado nitroso). A partir do segundo ciclo, registrou-se um pico de redução em $\sim +0,13\text{ V}$, consolidando o par redox nitroso/hidroamilamina. A redução inicial do grupo nitro é, portanto, responsável por gerar in situ a sonda eletroquímica monitorada nos ciclos seguintes. Com o avanço das varreduras, a corrente do pico em $-0,70\text{ V}$ diminuiu enquanto as correntes do par redox aumentaram, provando que o 4-nitrofenol estava retido na matriz e foi convertido eletroquimicamente.

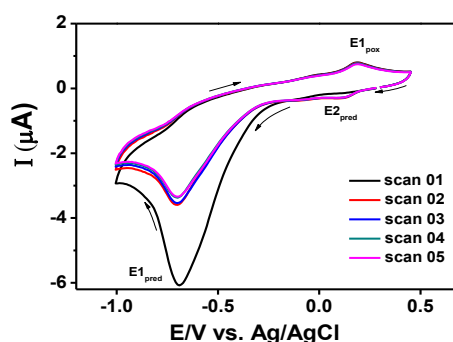


Figura 4. Voltamogramas cíclicos obtidos nas 5 primeiras varreduras de potencial para um MIS-ECV/MWCNT-VTMS-4-NF antes da extração, $v = 0,02\text{ V s}^{-1}$. $E_{\text{inicial}} = 0,5\text{ V}$ e $E_{\lambda} = -1,0$



V vs. Ag/AgCl, varredura no sentido catódico. Condições empregadas: solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0.

O estudo da velocidade de varredura (20 a 100 mV s⁻¹) indicou aumento proporcional das correntes mantendo a definição dos picos, comportamento típico de espécies confinadas na superfície modificada. Isso confirma a forte interação do analito com a matriz e a eficiência dos nanotubos de carbono (MWCNT) na transferência eletrônica. A influência do pH (5,0 a 8,0) mostrou um deslocamento linear do potencial de pico com inclinação de 52,2 mV pH⁻¹ (R² = 0,9773). O valor próximo ao comportamento nernstiano (59,2 mV pH⁻¹) indica a participação equivalente de 2 prótons e 2 elétrons na reação do par nitroso/hidroxilamina. O pH 7,0 forneceu a melhor resposta analítica (LIMA; SANTOS; KUBOTA, 2008; ROY; SARKAR; MONDAL, 2021).

Por voltametria de pulso diferencial, a adição dos MWCNT aumentou a área superficial e a condutividade do eletrodo de carbono vítreo (ECV), enquanto o filme impresso conferiu seletividade. O ciclo de impressão, extração e religamento foi comprovado pelo aumento do sinal eletroquímico após a reexposição ao analito. O tempo ótimo de religamento foi estabelecido em 11 min.

Nas condições otimizadas, a curva analítica apresentou resposta linear de 0,1 a 100 μmol L⁻¹ (R² = 0,99593), sensibilidade de 1,4 × 10⁻² A mol⁻¹ L, limite de detecção (LOD) de 0,03 μmol L⁻¹ e limite de quantificação (LOQ) de 0,10 μmol L⁻¹. A plataforma MIS-ECV/MWCNT-VTMS apresentou excelente estabilidade e reprodutibilidade, constituindo uma alternativa promissora, sensível e rápida para a determinação de 4-nitrofenol em matrizes ambientais (GUO; ZHANG; WANG; LIU, 2023; LIU; ZHANG; WANG; ZHAO, 2021).

Conclusões

A plataforma sensora eletroquímica desenvolvida, baseada em um filme organossiloxânico molecularmente impresso suportado sobre nanotubos de carbono acoplados a um eletrodo de carbono vítreo (MIS-ECV/MWCNT-VTMS), atendeu com êxito aos objetivos propostos para reconhecimento molecular e determinação sensível de 4-nitrofenol. As caracterizações espectroscópicas (FTIR), morfológicas (MEV) e topográficas (AFM) comprovaram a consolidação da rede siloxânica, bem como a efetiva formação e extração da molécula-molde, gerando cavidades de reconhecimento específicas e de elevada rugosidade interfacial. A caracterização eletroquímica revelou que a redução inicial do grupo nitro gera *in situ* o par redox nitroso/hidroxilamina, utilizado com sucesso na detecção analítica. O sensor apresentou excelente desempenho sob condições otimizadas, exibindo resposta linear ampla de, baixo limite de detecção e alta sensibilidade. Dessa forma, o dispositivo eletroanalítico consolida-se como uma alternativa promissora, rápida e robusta para o monitoramento de 4-nitrofenol em matrizes ambientais.



Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, à FAPREAL e ao IFAL pelo apoio financeiro, pela concessão de bolsas de estudo e pela infraestrutura disponibilizada para a realização deste trabalho.

Referências

- AHMAD, O. S.; GUO, Z.; LI, Y.; ZHANG, X. Molecularly Imprinted Polymers: Present and Future Prospective in Chemical and Biological Sensing. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 212, p. 114410, 2022.
- DE MIDDELEER, G.; DUBRUEL, P.; DE NAEYER, C. Characterization of Molecularly Imprinted Polymers: Focus on Optical and Electrochemical Sensors. *Trends in Analytical Chemistry*, v. 76, p. 73-85, 2016.
- FARRINGTON, K.; REGAN, F. Investigation of the Factors Influencing the Selectivity of Sol-Gel Derived Molecularly Imprinted Polymers. *Biosensors and Bioelectronics*, v. 22, n. 6, p. 1138-1144, 2007.
- GUO, Z.; ZHANG, L.; WANG, Y.; LIU, H. Advanced Molecularly Imprinted Electrochemical Sensors Based on Nanomaterial Interfaces for Environmental Pollutant Monitoring. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 15, n. 12, p. 15890-15902, 2023.
- LIMA, P. R.; SANTOS, W. J.; KUBOTA, L. T. Electrochemical Behavior and Determination of Nitroaromatic Compounds Using Nanostructured Chemical Sensors. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 621, n. 1, p. 69-77, 2008.
- LIU, Y.; ZHANG, Q.; WANG, C.; ZHAO, X. Molecularly Imprinted Polymers Combined with Carbon Nanotubes for Selective Electrochemical Sensing of Phenolic Compounds: A Review. *Journal of Hazardous Materials*, v. 416, p. 125860, 2021.
- ROY, S.; SARKAR, P.; MONDAL, R. Electrochemical Mechanism and Direct Determination of Nitrophenol Isomers Using Carbon Nanotube-Modified Electrodes. *Electrochimica Acta*, v. 388, p. 138620, 2021.
- YIN, H.; ZHOU, Y.; AI, S. Electrochemical Determination of 4-Nitrophenol at a Molecularly Imprinted Polymer Modified Glassy Carbon Electrode. *Microchimica Acta*, v. 170, n. 1, p. 121-128, 2010.