

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM PROCESSO SOL-GEL E
IMPRESSÃO MOLECULAR PARA DETECÇÃO DE TRICLOSAN**

Josimar Aquino de Araújo

São Luís

2017

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM PROCESSO SOL-GEL E
IMPRESSÃO MOLECULAR PARA DETECÇÃO DE TRICLOSAN**

Discente: Josimar Aquino de Araújo

Orientador: Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Maranhão como requisito para obtenção do título de Mestre em Química – Área de Concentração: Química Analítica.

São Luís

2017

Araújo, Josimar Aquino de.

Sensor eletroquímico baseado em processo sol-gel e impressão molecular para detecção de triclosan / Josimar Aquino de Araújo. - 2017.

58 f.

Orientador(a): Auro Atsushi Tanaka.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Química/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís - Universidade Federal do Maranhão, 2017.

1. Polímeros molecularmente impressos. 2. Sensor eletroquímico. 3. Sol-gel. 4. Triclosan. I. Tanaka, Auro Atsushi. II. Título.

**SENSOR ELETROQUÍMICO BASEADO EM PROCESSO SOL-GEL E
IMPRESSÃO MOLECULAR PARA DETECÇÃO DE TRICLOSAN**

Josimar Aquino de Araújo

Aprovada em 06 / 09 / 2017

BANCA EXAMINADORA:

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

Profa. Dra. Silvette Coradi Guerini
DEFIS-CCET-UFMA

Profa. Dra. Ana Clécia Santos de Alcântara
DEQUI-CCET-UFMA

Nele (Cristo) estão ocultos todos os tesouros da sabedoria e do conhecimento. Falo dessa forma para que ninguém vos engane com argumentos interessantes, porém falsos. (Colossenses 2.3-4)

Todos pecaram e estão afastados da presença gloriosa de Deus. Mas, pela sua graça e sem exigir nada, Deus aceita todos por meio de Cristo Jesus, que os salva. Deus ofereceu Cristo como sacrifício para que, pela sua morte na cruz, Cristo se tornasse o meio de as pessoas receberem o perdão dos seus pecados, pela fé nEle. Deus quis mostrar com isso que Ele é justo. No passado ele foi paciente e não castigou as pessoas por causa dos seus pecados; mas agora, pelo sacrifício de Cristo, Deus mostra que é justo. Assim ele é justo e aceita os que creem em Jesus. Será que temos motivo para ficarmos orgulhosos? De modo nenhum! E por que não? Será que é porque obedecemos à lei? Não; não é. É porque cremos em Cristo. Assim percebemos que a pessoa é aceita por Deus pela fé e não por fazer o que a lei manda. (Romanos 3.23-28)

DEDICATÓRIA

A Jesus Cristo, meu Senhor, Salvador, Criador e Amigo. “Pois nele foram criadas todas as coisas nos céus e na terra, as visíveis e as invisíveis... todas as coisas foram criadas por ele e para ele.” (Colossenses 1.16)

E aos meus pais, José Tobias Aquino de Araújo e Gildete Maria de Araújo, e aos meus irmãos, Jeovan, Jean, Janison e Gislaine. Minha família é prioridade depois de Deus.

Também, ao professor Auro Tanaka. Agradeço a Deus pela vida dele e por todo este tempo de trabalho juntos.

AGRADECIMENTOS

Grato ao SENHOR.

Pelo amor ao meu trabalho; pelo sentido eterno que Ele deu aos meus estudos e à ciência. "Quem relaxa em seu trabalho é irmão do que o destrói." [Provérbios 18.9] E muitas vezes eu relaxei no meu, mas Ele me ajudou em tudo, mesmo eu não merecendo nada de bom. "‘Pois nEle vivemos, nos movemos e existimos’ ... [Atos dos Apóstolos 17.28]. Grato a Deus Pai pela Graça que temos por meio de Jesus Cristo, sem O qual não podemos fazer nada.

Grato à minha família.

De um certo modo, devo minha existência aos meus pais, José Tobias e Gildete Maria (os quais têm nomes bonitos por sinal). Vejo Deus na vida deles. É bom que eu os honre e os ame, assim como a todos da minha família. Ao meu caro irmão quase inseparável por toda vida até aqui, Jeovan Araújo, ao meu querido e arrazoador Jean Araújo, ao meu sábio caçula Janison Araújo e à minha amada irmã Gislaine Araújo. Que Deus nos guarde e nos salve.

Grato ao professor Auro Tanaka.

Pelas lições, com as quais tive oportunidade de aprender junto a ele desde a iniciação científica até esta parte final do mestrado. Os seus avisos e conselhos são valiosos. Devo agradecer a Deus pela paciência do professor Auro em muitos momentos que falhei nas minhas obrigações. Professor, Deus abençoe o senhor e sua família. E que ainda, juntos tomemos um café na área de amigos do laboratório.

Grato aos meus amigos.

Aos meus caros amigos. Não citarei seus nomes. O que nos une é mais importante do que nossos nomes individuais. Jesus nos escolheu um para os outros. Há aqueles amigos profundos, os quais Deus não deixará que nos separemos de modo algum, se for vontade dEle.

Grato ao CNPq, à FINEP e ao LELQ.

Grato ao LELQ pelo grande apoio. Aos outros pelo financiamento.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	9
ÍNDICE DE TABELAS	11
ÍNDICE DE EQUAÇÕES	12
LISTA DE ABREVIACÕES	13
RESUMO	14
ABSTRACT	15
CAPÍTULO 1	16
1	INTRODUÇÃO..... 16
1.1	TRICLOSAN..... 16
1.2	DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE TRICLOSAN POR MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS 17
1.3	DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE TRICLOSAN 18
1.4	ESTRATÉGIAS DE PROCESSO SOL-GEL E IMPRESSÃO MOLECULAR..... 18
CAPÍTULO 2	21
2	OBJETIVOS 21
CAPÍTULO 3	22
3	PARTE EXPERIMENTAL 22
3.1	REAGENTES 22
3.2	EQUIPAMENTOS..... 22
3.3	ELETRODOS E CÉLULA ELETROQUÍMICA..... 23
3.4	MODIFICAÇÕES DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO..... 23
3.5	MEDIDAS ELETROQUÍMICAS 26
3.6	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS COMERCIAIS CONTENDO TRICLOSAN 28
CAPÍTULO 4	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO..... 29
4.1	MODIFICAÇÃO DO ELETRODO..... 29
4.2	REPRODUTIBILIDADE NA PREPARAÇÃO DO ELETRODO 31
4.3	TEMPO DE INCUBAÇÃO..... 31
4.4	POTENCIAL HIDROGENIÔNICO..... 31
4.5	VELOCIDADE DE VARREDURA 31
4.6	CATALIZADOR..... 32
4.7	VOLUME DE QUITOSANA E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS..... 34

4.8	<i>DEPOSIÇÃO</i>	34
4.9	<i>SOLVENTE</i>	36
4.10	<i>CONCENTRAÇÃO DA MOLÉCULA MOLDE</i>	36
4.11	<i>MOLÉCULA MOLDE E MONÔMEROS FUNCIONAIS</i>	37
4.12	<i>SENSOR ELETROQUÍMICO</i>	39
4.13	<i>PROCESSO SOL-GEL</i>	40
4.14	<i>IMPRESSÃO MOLECULAR</i>	41
4.15	<i>ESTABILIDADE MECÂNICA</i>	44
4.16	<i>SENSIBILIDADE</i>	45
4.17	<i>LIMITE DE DETECÇÃO</i>	46
4.18	<i>SELETIVIDADE E ESPECIFICIDADE</i>	47
4.19	<i>APLICABILIDADE EM AMOSTRAS DE HIDRATANTE CORPORAL</i>	47
4.20	<i>APLICABILIDADE EM AMOSTRAS DE CREME DENTAL</i>	51
<i>CAPÍTULO 5</i>		54
5	<i>CONCLUSÃO</i>	54
<i>CAPÍTULO 6</i>		55
6	<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	55

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutural do TCN.	17
Figura 2. Fórmula estrutural do 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina.	17
Figura 3. Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm).	24
Figura 4. Imagem da célula eletroquímica utilizada. Eletrodo de CV (ao centro), eletrodo auxiliar de platina (à esquerda) e eletrodo de referência de Ag/AgCl (à direita).	24
Figura 5. Esquema da modificação do eletrodo de CV modificado com QTS e NCPM, os quais, em ênfase, estão ligados sob a superfície esférica deste eletrodo.	24
Figura 6. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM, obtidos durante a eletropolimerização do gel de siloxanos. (1) 1 ^a , (2) 10 ^a , (3) 20 ^a e (4) 30 ^a varredura registradas dos 30 ciclos realizados ininterruptamente. Temperatura ambiente.	27
Figura 7. Esquema da superfície esférica do eletrodo de CV/QTS/NCPM e com, em ênfase, a camada de siloxanos e o TCN impresso em uma cavidade.	27
Figura 8. (À esquerda) Esquema da superfície esférica do eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS com, em ênfase, uma cavidade impressa pelo TCN extraído. (À direita) Imagem da superfície modificada de um destes eletrodos.	27
Figura 9. Voltamogramas cíclicos, (1), (2) e (3), registrados sucessivamente com os eletrodos: (A) de CV/QTS/NCPM/MIS, (B) de CV/QTS/MIS, (C) de CV/MIS, (D) de CV/QTS/NCPM e (E) de CV em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 7) contendo TCN 9,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹ . Temperatura ambiente.	30
Figura 10. Voltamogramas da oxidação de TCN sobre os eletrodos de: (1) CV/QTS/NCPM/MIS, (2) CV/QTS/NCPM (3) CV, (4) CV/QTS/MIS e CV/MIS em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH 7) contendo TCN 9,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , v = 50 mV s ⁻¹ , temperatura ambiente.	33
Figura 11. Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 7) contendo TCN 9,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ , sobre eletrodos de CV/QTS/NCPM/MIS. 1 ^a : (1) branco; (2) solução de TCN. 2 ^a : (3) branco; (4) solução de TCN. 3 ^a construção: (5) branco; (6) solução de TCN; v = 50 mV s ⁻¹ ; temperatura ambiente.	33
Figura 12. Voltamogramas cíclicos registrados em função dos tempos (t) de incubação sobre o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ (pH = 7). (1) Branco, (2) 0, (3) 2, (4) 3, (5) 5, (6) 6 e (7) 7 min. TCN 9,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; v = 50 mV s ⁻¹ ; temperatura ambiente.	33
Figura 13. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução de TCN a 9,1 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ ; v = 50 mV s ⁻¹ ; temperatura ambiente. Variação do pH da solução do eletrólito suporte, tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ : (1) 5,8; (2) 6,3; (3) 6,8; (4) 7,3; (5) 7,8.	33
Figura 14. Gráfico da variação da I _p com o pH. Valores de I _p deduzidos dos voltamogramas da Figura 7.	35
Figura 15. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução de TCN a 9,1 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 6,8, temperatura ambiente. Variação da v de (1) 10, (2) 20, (3) 50, (4) 60, (5) 80, (6) 100 e (7) 200 mV s ⁻¹ .	35
Figura 16. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução de TCN 9,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ ; temperatura ambiente. (1) Catálise ácida da reação de hidrólise do processo sol-gel. (2) Catálise básica da reação de hidrólise do processo sol-gel.	35
Figura 17. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) 2, (2) 5 e (3) 20 μL de de suspensão de QTS/NCPM. Solução de TCN 9,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ ; temperatura ambiente.	35
Figura 18. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS com deposição: (1) Manual (I _p = 94,68 μA E _p = 543,42 mV); (2) Eletropolimerizada (I _p = 104,39 μA E _p = 493,10 mV). Solução de TCN 9,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ ; temperatura ambiente.	38
Figura 19. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Variação do solvente: (1) 2-etoxietanol; (2) clorofórmio; (3) diclorometano. Solução de TCN 9,1 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ ; temperatura ambiente.	38
Figura 20. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Molécula molde a: (1) 0,01; (2) 0,03; (3) 0,05; (4) 0,10 e (5) 0,15 mol L ⁻¹ . Solução de TCN 9,0 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ ; temperatura ambiente.	38
Figura 21. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Variação da combinação de razões molares MM/monômero funcional: (1) 1/1 de MM/FTS e 1/1,5 de MM/APTMS; (2) 1/2 de MM/FTS e 1/3 de MM/APTMS; (3) 1/4 de MM/FTS e 1/6 de MM/APTMS. Solução de TCN 9,1 × 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH = 7,0; v = 50 mV s ⁻¹ ; temperatura ambiente.	38

- Figura 22. Voltamograma registrado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; v = 50 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 42
- Figura 23. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS do dispositivo: (1) branco (tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; (2) solução de TCN 9,0 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; v = 50 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 42
- Figura 24. Voltamogramas registrados com o eletrodo de (1) CV/QTS/NCPM/MIS e o de (2) CV. Solução de TCN 9,0 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; v = 50 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 42
- Figura 25. Voltamogramas registrados com o eletrodo de (1) CV/QTS/NCPM/MIS e o de (2) CV/QTS/NCPM/NIS. Solução de TCN 9,0 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; v = 50 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 42
- Figura 26. Recuperação do sinal analítico (Rip), em %. TCN a 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹, na presença de compostos estruturalmente semelhantes, os quais estão na mesma concentração do TCN. Sinal analítico de voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹; pH = 6,8; v = 100 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 43
- Figura 27. Voltamogramas cíclicos registrados sucessivamente, de (1) a (15), com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução de TCN a 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹; pH = 6,8; v = 100 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 44
- Figura 28. Voltamogramas registrados com eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. TCN em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 6,8; v = 100 mV s⁻¹; temperatura ambiente. (1) Branco; (2) 1,50 × 10⁻⁶; (3) 3,48 × 10⁻⁶; (4) 10,28 × 10⁻⁶; (5) 19,69 × 10⁻⁶; (6) 28,75 × 10⁻⁶; (7) 37,47 × 10⁻⁶; (8) 45,87 × 10⁻⁶; (9) 54,00 × 10⁻⁶; (10) 61,79 × 10⁻⁶; (11) 69,30 × 10⁻⁶; (12) 76,60 × 10⁻⁶ mol L⁻¹. Inserção: curva de calibração da Ip em função da concentração de TCN. (n = 3). _____ 46
- Figura 29. Voltamogramas registrados em triplicado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) do branco; (2) da solução de TCN 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹; (3) da solução de TCN 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ adicionada de CTC 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹. Tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; v = 50 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 49
- Figura 30. Voltamogramas registrados em triplicado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. (1) do branco; (2) da solução de TCN 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ adicionada de PLN 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹; (3) da solução de TCN 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹. Tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; v = 50 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 49
- Figura 31. Voltamogramas registrados em triplicado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. (1) do branco; (2) da solução de TCN 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ adicionada de TCP 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹; (3) da solução de TCN 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹. Tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; v = 50 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 49
- Figura 32. Voltamogramas registrados em triplicado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. (1) dos brancos; (2) da solução de TCN 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ adicionada de DBQ 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹; (3) da solução de TCN 1,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹. Tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 7,0; v = 50 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 49
- Figura 33. Valores (n = 3) de Ip deduzidos dos voltamogramas da Figura 35 em função das concentrações calculadas a partir da quantidade de TCN adicionada propositalmente na célula eletroquímica ([TCNa]). _ 52
- Figura 34. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS antes (1) e depois (2) da adição da solução da amostra de hidratante na célula eletroquímica. Depois desta adição observou-se dois SOs [I (0,732 V) e II (0,947 V)]. Solução tampão fosfato a 0,1 mol L⁻¹, pH = 6,8; v = 100 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 52
- Figura 35. Voltamogramas cíclicos registrados (n = 3) com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) da adição da amostra a célula eletroquímica, (2) da 1^a, (3) da 2^a, (4) da 3^a, (5) da 4^a, (6) da 5^a, (7) da 6^a e (8) da 7^a adição proposital de TCN. Solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹; pH = 6,8; v = 0,1 V s⁻¹. _____ 52
- Figura 36. Voltamogramas cíclicos registrados (n = 3) com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) do branco, (2) da adição da amostra de creme dental à célula eletroquímica e (3) da 1^a, (4) da 2^a, (5) da 3^a, (6) da 4^a e (7) da 5^a adição proposital de triclosan. Solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹; pH = 6,8; v = 100 mV s⁻¹; temperatura ambiente. _____ 52
- Figura 37. Valores (n = 3) de Ip deduzidos dos voltamogramas da Figura 33 em função das concentrações calculadas a partir da quantidade de TCN adicionada intencionalmente à célula eletroquímica que já continha amostra de creme dental ([TCNa]). _____ 53

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1. Valores de corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p) deduzidos dos voltamogramas da Figura 9 relativos aos tempos de incubação do eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS.</i>	32
<i>Tabela 2. Valores de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 29.</i>	48
<i>Tabela 3. Valores de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 30.</i>	48
<i>Tabela 4. Valores de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 31.</i>	48
<i>Tabela 5. Valores de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 32.</i>	48
<i>Tabela 6. Recuperação: razão entre a concentração recuperada (calculada a partir do SO observado após adição proposital de uma quantidade de TCN à amostra de hidratante corporal contida na célula eletroquímica, Figura 35) e a concentração adicionada (calculada a partir da quantidade de TCN adicionada intencionalmente à esta amostra).</i>	51
<i>Tabela 7. Recuperação em creme dental: razão entre $[TCN_r]$ e $[TCN_a]$.</i>	53

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

<i>Equação 1. Desvio padrão. I_{pm} = média da I_p; n = número de réplicas.</i>	45
<i>Equação 2. Desvio padrão relativo. I_{pm} = média da I_p.</i>	45
<i>Equação 3. Concentração do analito, [TCN], em função da corrente de pico, I_p.</i>	45
<i>Equação 4. I_p em μA e [TCNr], em $\mu mol L^{-1}$. Equação da curva da Figura 33 de $R^2 = 0,994$.</i>	50
<i>Equação 5. I_p em μA e [TCNr], em $\mu mol L^{-1}$. Equação da curva da Figura 37. $R^2 = 0,993$</i>	53

LISTA DE ABREVIACÕES

[TCNa] = concentração adicionada de triclosan.

[TCNr] = concentração recuperada de triclosan.

A = ampères.

APTMS = aminopropiltriétoxisilano.

b = sensibilidade.

CTC = pirocatecol.

CV = carbono vítreo.

CV/MIS = carbono vítreo modificado com siloxanos molecularmente impressos.

CV/QTS/MIS = carbono vítreo modificado com quitosana e siloxanos molecularmente impressos.

CV/QTS/NCPM = carbono vítreo modificado com quitosana e nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

CV/QTS/NCPM/MIS = carbono vítreo modificado com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos molecularmente impressos.

CV/QTS/NCPM/NIS = carbono vítreo modificado com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos não impressos molecularmente.

DBQ = 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona.

DP = desvio padrão.

DPR = desvio padrão relativo.

Ep = potencial de pico.

FTS = fenil-trietóxisilano.

Ip = corrente de pico.

MIP = polímeros molecularmente impressos.

MIS = siloxanos molecularmente impressos.

MM = molécula molde.

n = número de réplicas.

NCPM = nanotubos de carbono de paredes múltiplas.

NIS = siloxanos não impressos molecularmente.

PLN = 1-(2-piridilazo)-2-naftol.

QTS = quitosana.

R² = coeficiente de correlação linear.

RIp = recuperação do sinal analítico.

SO = sinal de oxidação.

TCN = triclosan.

TCP = 2,4,6-triclorofenol.

TEOS = tetraetóxisilano.

v = velocidade de varredura.

RESUMO

O presente trabalho descreve um estudo da construção de um sensor eletroquímico envolvendo processo sol-gel e impressão molecular para detecção de triclosan. O processo sol-gel é um procedimento no qual uma rede é formada a partir de uma solução. Esta formação é por meio de uma mudança progressiva deste líquido inicial, de um sol para um gel e, na maioria dos casos, finalmente para uma rede seca. Por sua vez, a impressão molecular é um método de formação induzida de elementos de reconhecimento com seletividade predeterminada para alguma molécula molde. Assim, para a determinação da molécula molde triclosan, 5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol, as seguintes etapas foram executadas: 1) verificar se um eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos molecularmente impressos seria adequado para a detecção voltamétrica do triclosan; 2) averiguar a formação de uma rede com o processo sol-gel e avaliar a estabilidade mecânica do sensor eletroquímico construído; 3) avaliar a sensibilidade do eletrodo modificado como um sensor eletroquímico com seletividade, especificidade e limite de detecção para a determinação de triclosan em soluções aquosas; e 4) comprovar a aplicabilidade do sensor proposto mediante a detecção de sinal de oxidação de triclosan em amostras reais. Os resultados mostraram que eletrodos de carbono vítreo modificados com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos molecularmente impressos, construídos por processo sol-gel e impressão molecular, apresentaram estabilidade mecânica, sensibilidade, seletividade, especificidade e aplicabilidade como um sensor eletroquímico para a detecção de triclosan em amostras comerciais de hidratante corporal e de creme dental.

Palavras-chave: triclosan, sensor eletroquímico, polímeros molecularmente impressos, sol-gel.

ABSTRACT

The present work describes a study of the construction of an electrochemical sensor involving sol-gel process and molecular imprinting for detection of triclosan. The sol-gel process is a process in which a network is formed from a solution, by progressively changing a liquid precursor, from a sol to a gel and, in most cases, finally to a dry network. In turn, molecular imprinting is a method of induced formation of some predetermined selectivity recognition element for some template molecule. Thus, for the determination of the template molecule triclosan, 5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)-phenol, the following steps were performed: 1) verification of a glassy carbon electrode modified with chitosan and multi-walled carbon nanotubes, and molecularly imprinted siloxanes, would be suitable for the voltammetric detection of triclosan; 2) to observe if a network would be formed with the sol-gel process and to evaluate the mechanical stability of the electrochemical sensor constructed; 3) to evaluate the modified electrode as an electrochemical sensor with selectivity, specificity and detection limit for the determination of triclosan in aqueous solutions; 4) to verify the applicability of the proposed sensor by detecting of triclosan oxidation in real samples. The results showed that glassy carbon electrode modified with chitosan, multi-walled carbon nanotubes and molecularly imprinted siloxanes, constructed by sol-gel and molecular imprinting processes, presented mechanical stability, sensitivity, selectivity, specificity and applicability as an electrochemical sensor for the detection of triclosan in commercial samples of physical moisturizer and of toothpaste.

Keywords: triclosan, electrochemical sensor, molecularly imprinted polymers, sol-gel.

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 TRICLOSAN

O triclosan (5-cloro-2-(2,4-diclorofenoxi)-fenol) (TCN) é um composto fenólico (Figura 1) muito utilizado como conservante e agente antibacteriano, estando presente em muitos desinfetantes domésticos como elemento ativo da composição, em roupas de cama e de esportes, meias, sacos de lixo, sabonetes, antissépticos bucais, cremes dentais e desodorantes. Conseqüentemente, o triclosan tem sido transportado para rios, lagoas, mar aberto e sistemas de tratamento de águas residuais e portanto é considerado um poluente emergente (MOYO, FLORENCE e OKONKWO, 2015).

Em um trabalho sobre biossensores para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental, Rosatto *et al.* concluíram que compostos fenólicos, especialmente seus derivados clorados, nitrados e alquilados, são poluentes perigosos devido às suas altas toxicidades e persistências no meio ambiente (ROSATTO, FREIRE, *et al.*, 2001).

O TCN é cronicamente tóxico para organismos aquáticos e a presença deste composto em águas paradas pode afetar o ecossistema e a saúde humana (YOLA, ATAR, *et al.*, 2015). Adicionalmente, a presença de TCN está diretamente relacionada com dioxinas (contaminantes) por meio de sua degradação (DAI, XU, *et al.*, 2012) (YU, KWONG, *et al.*, 2006) (LIU, SONG e WANG, 2009). Por ciclização em solução aquosa sob luz, o TCN pode originar o 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina (Figura 2). Quando o TCN é degradado em água, clorada ou não, a presença do 2,4-diclorofenol e do 2,4,6-triclorofenol é detectada (YU, KWONG, *et al.*, 2006). Portanto, esta relação com as dioxinas é uma questão de contaminação e, por tratar-se de um poluente emergente, a sua determinação analítica em diferentes matrizes por diferentes metodologias faz-se necessária.

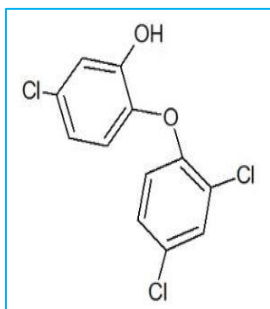


Figura 1. Fórmula estrutural do TCN.

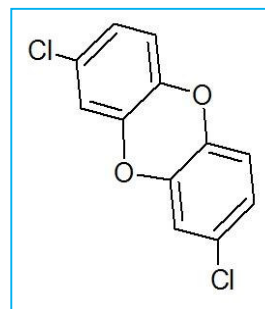


Figura 2. Fórmula estrutural do 2,8-diclorodibenzo-p-dioxina.

1.2 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE TRICLOSAN POR MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

A literatura mostra que os métodos cromatográficos têm sido muito utilizados na determinação do TCN.

Rasmussen *et al.* (RASMUSSEN, 1996) utilizaram cromatografia gasosa para a determinação de TCN em cálculos dentários e obtiveram um limite de detecção (LD) de $50 \mu\text{g g}^{-1}$ e recuperação das concentrações entre 99,1% e 107,2%, para amostras fortificadas, isto é, adicionadas propositalmente de uma quantidade conhecida do analito.

Gao *et al.* (GAO, KONG, *et al.*, 2010) determinaram TCN em amostras de água ambiental por cromatografia gasosa de alta eficiência acoplada a polímeros molecularmente impressos (MIP). Concluíram que as recuperações de amostras fortificadas de água de rio e de água de lago foram na faixa de 92,1-95,3% e 90,7-93,6%, respectivamente, quando as amostras de água ambiental foram misturadas com 0,1, 0,3 e 0,5 mg L^{-1} de triclosan. Além disso, segundo estes autores, foi demonstrada a reutilização dos polímeros molecularmente impressos, sem qualquer deterioração na capacidade de pelo menos 10 medidas sucessivas.

Wu *et al.* (WU, LAM, *et al.*, 2007) determinaram TCN em água de rio por cromatografia iônica com espectrometria de massa e obtiveram um LD de $0,25 \text{ ng L}^{-1}$ e recuperação na faixa de 83 a 110% para amostras fortificadas.

Chu *et al.* detectaram o TCN, simultaneamente com o triclocarban, por cromatografia líquida com espectrometria de massa (CHU e METCALFE, 2007) em uma mistura viscosa de componentes líquidos e sólidos em biosólidos de uma planta de tratamento de água. Estes autores obtiveram um LD de $0,2 \text{ ng g}^{-1}$ e recuperação de $97,7 \pm 6,2\%$ para amostras fortificadas.

1.3 DETERMINAÇÃO ELETROANALÍTICA DE TRICLOSAN

Métodos eletroanalíticos são simples, rápidos, sensíveis e menos custosos do que os métodos cromatográficos (DAI, XU, *et al.*, 2012), além de não requererem substancial período para pré-tratamento das amostras e de não necessitarem de técnicos especializados para a realização das análises (MOYO, FLORENCE e OKONKWO, 2015).

Assim, Liu *et al.* (LIU, SONG e WANG, 2009) relataram um sensor para detecção de TCN baseado em polímeros molecularmente impressos. Estes autores determinaram TCN em soluções aquosas utilizando um eletrodo de carbono vítreo (CV) modificado por eletropolimerização do monômero o-fenilenediamina. Esta determinação foi por voltametria cíclica. Segundo os autores, o sensor respondeu sensivelmente a TCN em uma faixa linear de $2,0 \times 10^{-7}$ a $3,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e o limite de detecção foi de $8,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹.

O TCN também foi determinado em creme dental, enxaguante bucal e desinfetante de mão (DAI, XU, *et al.*, 2012). Esta determinação também foi por voltametria cíclica. O eletrodo de trabalho deste procedimento foi o eletrodo de CV modificado com um filme compósito de nanotubos de carbono e quitosana (QTS). Portanto, há indicações de que o TCN foi determinado por métodos voltamétricos.

1.4 ESTRATÉGIAS DE PROCESSO SOL-GEL E IMPRESSÃO MOLECULAR

Nas últimas décadas, muitos trabalhos envolvendo sensores eletroquímicos à base de elementos de reconhecimento com siloxanos molecularmente impressos (MIS) têm sido publicados (NETO, SANTOS, *et al.*, 2011) (LI, 2012) (LIU, SONG e WANG, 2009) (SANTOS, SANTHIAGO, *et al.*, 2011) (LUO, HUANG, *et al.*, 2017).

MIS pelo processo sol-gel são materiais inorgânicos produzidos em uma matriz de polímeros por meio de hidrólise catalisada por ácido (ou base) e da condensação de vários monômeros de siloxanos e, portanto, são polímeros molecularmente impressos (MIP). Os siloxanos são hidretos saturados de silício-oxigênio com cadeias ramificadas ou não ramificadas de átomos de silício e oxigênio alternados (cada átomo de silício e seu vizinho são

separados por átomos únicos de oxigênio) (IUPAC). Por sua vez, os MIP são receptores artificiais sob medida para o reconhecimento molecular (LI, 2012).

No processo sol-gel, uma rede é formada a partir de uma solução, por mudança progressiva de um precursor líquido, de sol para gel e, na maioria dos casos, finalmente para uma rede seca. Polímeros inorgânicos, por exemplo, gel de sílica ou um híbrido orgânico-inorgânico pode ser preparado por meio deste processo (IUPAC, 2016). Por sua vez, as redes são estruturas altamente ramificadas. Essencialmente, as unidades fundamentais destas armações estão conectadas entre si e com a fronteira das fases macroscópicas das estruturas. Tal conexão é mediante muitos caminhos e/ou aberturas através destes arranjos. O número de tais aberturas aumenta com o número médio das unidades fundamentais que estão dentro da estrutura. Estes caminhos devem, em média, estenderem-se da mesma forma que os arranjos. Geralmente, e, por exemplo, em todos os sistemas que apresentam elasticidade semelhante à borracha, o número de caminhos distintos é muito alto. Mas, na maioria dos casos, existem algumas unidades fundamentais destas redes que são conectadas apenas por um único caminho (IUPAC, 2016).

Quanto aos siloxanos, nos elementos de reconhecimento, esses ligam-se às moléculas moldes (MMs), que são as moléculas analisadas, reconhecidas pelos MIS e combinadas com esses. A principal razão do uso dos MIS em alguns trabalhos está fundamentada numa estrutura formada a partir do processo sol-gel com considerável rigidez e estabilidades química e térmica (LI, 2012) (XIE, 2008) (ZHANG, HU, *et al.*, 2010) (OLWILL, HUGHES, *et al.*, 2004).

O processo sol-gel e a impressão molecular, utilizados no desenvolvimento do sensor eletroquímico em estudo, produzem partículas com 0,003 a 0,1 micrômetros em diâmetro e com tamanho uniforme (BROWN, LEMAY e BURSTEN, 2005). O processo sol-gel é normalmente utilizado para preparar sólidos que contêm óxidos ou outros compostos de alcóxidos inorgânicos ou metálicos por procedimentos em solução, e, em seguida, envolvendo tratamento térmico. Por sua vez, a impressão molecular é um método de formação induzida de elementos de reconhecimento com seletividade predeterminada para uma ampla variedade de MMs. Esta formação acontece em um material no qual o posicionamento e a orientação dos componentes estruturais desse são dirigidos por meio do elemento de reconhecimento por um mecanismo de automontagem (LI, 2012).

O desenvolvimento da pesquisa em impressão molecular é marcado pela interação entre algumas áreas da química. Este método é um tema limítrofe desenvolvido a partir da

combinação da química de polímeros e da bioquímica. É altamente significativo na investigação de estruturas de enzimas, de mecanismos receptor-anticorpo e em química analítica (SHI e DENG, 2002). A impressão molecular também tem sido aplicada no desenvolvimento de sensores piezoelétricos baseados em micro balança de cristal de quartzo, bem como na formação de elementos de reconhecimento quiral em sensores ópticos (LIU, SONG e WANG, 2009).

Portanto, o processo sol-gel e a impressão molecular formam um método que pode ser utilizado para preparar materiais rígidos com estrutura de rede inorgânica, no qual as MMs são introduzidas no gel e posteriormente removidas das cavidades impressas. Estes materiais podem possuir boa afinidade com as próprias moléculas molde (LIU, SONG e WANG, 2009).

Assim sendo, um sensor eletroquímico construído pelo método formado pelo processo sol-gel e impressão molecular poderia ser satisfatoriamente estável mecanicamente, sensível, específico, seletivo e aplicável na detecção de TCN em diferentes matrizes.

CAPÍTULO 2

2 OBJETIVOS

O objetivo geral do presente trabalho foi desenvolver um sensor eletroquímico a partir do eletrodo de CV modificado quitosana (QTS), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM), e siloxanos molecularmente impressos (MIS) por processo sol-gel e impressão molecular.

Para tanto, os objetivos específicos foram:

1. Avaliar o comportamento eletroquímico do triclosan, em soluções aquosas, sobre um eletrodo de CV sem e com modificações: a) com quitosana e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CV/QTS/NCPM), b) com siloxanos molecularmente impressos (CV/MIS), c) com quitosana e siloxanos molecularmente impressos (CV/QTS/MIS), d) com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos molecularmente impressos (CV/QTS/NCPM/MIS) e e) com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos não molecularmente impressos (CV/QTS/NCPM/NIS)
2. Estabelecer as melhores condições experimentais do processo sol-gel e impressão molecular na modificação do eletrodo de CV com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos molecularmente impressos para a detecção voltamétrica de triclosan em soluções aquosas;
3. Determinar as melhores condições de preparação de um eletrodo de CV modificado com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos molecularmente impressos, como base para um sensor eletroquímico para a detecção analítica de triclosan em soluções aquosas com técnicas voltamétricas;
4. Comprovar a aplicabilidade do sensor proposto mediante a detecção de sinal de oxidação de triclosan em amostras comerciais de hidratante corporal e de creme dental.

CAPÍTULO 3

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

Todos os reagentes químicos consumidos nos experimentos foram de grau analítico. Triclosan (TCN), tetraetóxisilano (TEOS), fenil-trietóxisilano (FTS), 3-aminopropiltrietóxisilano (APTMS) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) foram adquiridos da Sigma-Aldrich, assim como as substâncias dos ensaios de interferentes (2,6-dicloro-1,4-benzoquinona, catecol, 1-(2-piridilazo)-2-naftol, 2,4-diclorofenol e 2,4,6-triclorofenol). A quitosana (QTS) foi obtida da Fluka Biochemika. Alumina com granulações 1,0; 0,3 e 0,05 μm foram adquiridas da Buehler Ltda.

3.2 EQUIPAMENTOS

Para a execução do presente trabalho, os seguintes equipamentos foram utilizados:

- Agitador magnético da Prolab (751);
- Estufa modelo EL- 1.2;
- Sistema de purificação de água Milli-Q® Direct 8;
- pH-metro pH Lab da Metrohm, Suíça;
- Pipetas microvolumes Digipet CE e Macro Brand (P20, P200 e P1000);
- Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm) gerenciado por um microcomputador com o software GPES 4.9 (Figura 3);
- Banho ultrassônico modelo T-7 da Thorton Inpec Eletrônica S.A.

3.3 ELETRODOS E CÉLULA ELETROQUÍMICA

Os experimentos eletroquímicos foram realizadas em uma célula eletroquímica de compartimento único e utilizando-se um eletrodo de carbono vítreo (CV), com área superficial geométrica de aproximadamente $0,2 \text{ cm}^2$, como eletrodo de trabalho, um eletrodo auxiliar de platina e um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata (Ag/AgCl) (Figura 4).

3.4 MODIFICAÇÕES DO ELETRODO DE CARBONO VÍTREO

Inicialmente, o eletrodo de CV foi polido manualmente sobre soluções de alumina. Em seguida, foi colocado em etanol e lavado com água purificada. Posteriormente, $5 \mu\text{L}$ de uma suspensão contendo NCPM (8 mg) e $400 \mu\text{L}$ de uma solução de QTS ($7,2 \text{ g L}^{-1}$ de quitosana em uma solução aquosa de ácido acético (10%), preparada com o agitador no máximo e a 100°C até completa dissolução) foram depositados manualmente sobre a superfície de CV, e o eletrodo foi colocado em uma estufa por aproximadamente 4 horas, a uma temperatura de aproximadamente 70°C . Este eletrodo foi chamado de eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana e nanotubos de carbono de paredes múltiplas (CV/QTS/NCPM). A Figura 5 mostra um esquema desta modificação do eletrodo de CV.

O eletrodo de CV/QTS/NCPM foi modificado também com siloxanos não impressos molecularmente (NIS). Esta modificação foi por processo sol-gel. Por isso, resumidamente, partiu-se de uma solução, a qual foi um líquido inicial, o sol. Este líquido precursor transformou-se progressivamente em um gel. Esse foi depositado por eletropolimerização na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM. Finalmente, uma rede seca foi formada na superfície deste eletrodo.

A solução inicial (sol) foi preparada com os seguintes componentes adicionados em um recipiente para agitação, na sequência em que se encontram descritos: 3 mL de 2-etoxietanol (o solvente), $400 \mu\text{L}$ de TEOS (reticulante), $65 \mu\text{L}$ de FTS (monômero funcional), $65 \mu\text{L}$ APTMS (monômero funcional), $100 \mu\text{L}$ de hidróxido de sódio, NaOH, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (catalisador da hidrólise do procedimento sol-gel) e $90 \mu\text{L}$ de água purificada (SANTOS, SANTHIAGO, *et al.*, 2011). TEOS, FTS e APTMS são os siloxanos mencionados acima. Em seguida, este sol foi agitado por 2 horas e 30 minutos. Deste modo, o líquido inicial foi sendo transformado

progressivamente em um gel, uma rede não líquida de polímeros que se expandiu por todo o volume líquido inicial (IUPAC, 2016). Portanto, a mudança progressiva deste líquido precursor, de sol para gel, que aconteceu quando realizou-se o processo sol-gel, consistiu na transformação da solução inicial de siloxanos em uma rede polimérica desses.



Figura 3. Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N (Metrohm).



Figura 4. Imagem da célula eletroquímica utilizada. Eletrodo de CV (ao centro), eletrodo auxiliar de platina (à esquerda) e eletrodo de referência de Ag/AgCl (à direita).

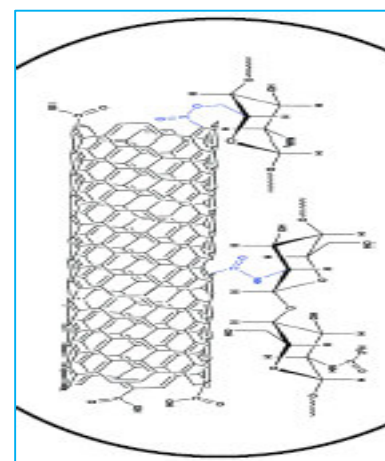


Figura 5. Esquema da modificação do eletrodo de CV modificado com QTS e NCPM, os quais, em ênfase, estão ligados sob a superfície esférica deste eletrodo.

O gel foi depositado por eletropolimerização na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM. Este processo de deposição é discutido na parte de resultados. Este procedimento foi feito logo em seguida ao tempo de agitação mencionado anteriormente.

A eletropolimerização é uma polimerização na presença de corrente elétrica. Este processo foi utilizado nos primeiros sensores baseados em MIP (BOYLE, GENIÈS e LAPKOWSKI, 1989). A eletropolimerização forma camadas com espessuras na ordem de nanômetros, consideravelmente finas, sobre superfícies de eletrodos. Portanto, isso sugere que o gel eletropolimerizado na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM formou uma camada nanométrica de rede polimérica neste eletrodo. Os experimentos de eletropolimerização realizados podem ser utilizados para verificar se esta camada realmente foi formada. Os resultados indicaram que algum material foi sendo fino e sucessivamente depositado na superfície do eletrodo em estudo, pois a corrente (Ampères (A)) foi aumentando durante as varreduras sucessivas (Figura 6). Isso sugere que uma camada polimérica de siloxanos foi formada na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM.

Por fim, a camada polimérica de siloxanos formada na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM foi secada em estufa por 1 hora a 70 °C. Portanto, o eletrodo de CV/QTS/NCPM com uma camada seca formada por uma rede polimérica de siloxanos foi chamado de eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos não impressos molecularmente (CV/QTS/NCPM/NIS).

O eletrodo de CV/QTS/NCPM foi modificado também com siloxanos impressos molecularmente (MIS). Esta modificação também foi por processo sol-gel e agora foi feita de maneira em que houvesse uma formação induzida de elementos de reconhecimento com seletividade predeterminada para TCN, a molécula molde (LI, 2012). Este método é chamado de impressão molecular. Novamente partiu-se de uma solução inicial, o sol, o qual transformou-se progressivamente em um gel. Mas agora em adição, posteriormente, 1400 µL de uma solução 2-etoxietanólica a 0,03 mol L⁻¹ de TCN foram adicionados a este gel. Esse igualmente foi depositado por eletropolimerização na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM. Uma rede polimérica com a molécula molde impressa foi formada na superfície deste eletrodo. Por fim, esta molécula, o próprio TCN, foi extraída desta rede.

Assim, uma solução também foi preparada com os seguintes componentes adicionados na sequência em que se encontram descritos: 3 mL de 2-etoxietanol (solvente), 400 µL de TEOS, 65 µL de FTS, 65 µL APTMS, 100 µL de uma solução a 0,1 mol L⁻¹ de NaOH e 90 µL de água purificada. Em seguida, novamente este sol foi agitado por 2 horas e 30 minutos. A mudança progressiva deste líquido precursor consistiu na transformação da solução inicial de siloxanos em uma rede polimérica desses.

Posteriormente, 1400 µL de uma solução 2-etoxietanólica a 0,03 mol L⁻¹ de TCN, a molécula molde a ser impressa, foram adicionados ao sol mencionado no parágrafo acima. O 2-etoxietanol foi escolhido por ser esse o próprio solvente do processo sol-gel. Este sol adicionado desta solução 2-etoxietanólica de TCN permaneceram também em agitação magnética moderada durante 2 horas (SANTOS, SANTHIAGO, *et al.*, 2011). A adição desta solução foi para que houvesse a formação proposital de elementos de reconhecimento com seletividade assim predeterminada para TCN, a molécula molde que foi impressa. Na parte de resultados foi discutida a formação destes elementos. Também foi tratado que esses, por sua vez, possibilitam a formação de cavidades impressas pelo TCN.

Novamente, o gel, desta vez adicionado da solução 2-etoxietanólica de TCN, foi depositado por eletropolimerização na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM. Este

procedimento foi feito logo em seguida aos tempos de agitação mencionados anteriormente. O gel adicionado da solução 2-etoxietanólica de TCN e eletropolimerizado na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM também formou uma camada nanométrica de rede polimérica neste eletrodo e que estes nanotubos de carbono de paredes múltiplas estavam nas mesmas dimensões desta camada.

A camada polimérica de siloxanos formada na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM também foi secada em estufa por 1 hora a 70 °C. A Figura 7 mostra um esquema deste eletrodo com a camada de siloxanos formada e o TCN impresso em uma cavidade. Por último, o TCN foi removido da superfície deste eletrodo seco.

Finalmente, o TCN foi extraído da superfície do eletrodo discutido acima. Isso foi feito emergindo este eletrodo em etanol durante 1 hora e 30 minutos. Em seguida, o eletrodo novamente foi mantido em estufa por mais 30 minutos a 70 °C. Portanto, este eletrodo de CV/QTS/NCPM modificado com uma camada seca, formada por uma rede polimérica de siloxanos impressos molecularmente e originada de um gel adicionado da solução 2-etoxietanólica de TCN, o qual foi extraído, foi chamado de eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana, nanotubos de carbono de paredes múltiplas e siloxanos impressos molecularmente (CV/QTS/NCPM/MIS). Esta extração é evidenciada pelos registros dos voltamogramas dos brancos feitos logo em seguida da modificação deste eletrodo. Estes registros são discutidos na parte que trata dos resultados. A Figura 8 mostra (à esquerda) o esquema do eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS com, em ênfase, uma cavidade impressa pelo TCN extraído e (à direita) uma imagem deste eletrodo pronto para medidas eletroquímicas. Uma vez que a extração do TCN impresso acontecer antes das medidas eletroquímicas de detecção deste analito, no momento dessas, a religação do TCN a ser detectado à cavidade impressa pode ser realizada e este analito oxidará, produzindo um sinal que pode ser detectado com o sensor eletroquímico baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS.

3.5 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

Soluções estoque a 1 mmol L⁻¹ de TCN foram preparadas em hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ diariamente. As medidas eletroquímicas foram realizadas na célula eletroquímica contendo 5 mL de solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹. Nas medidas de voltametria cíclica (VC),

o incremento de potencial utilizado foi de 4 mV e nos experimentos de eletropolimerização, a velocidade de varredura do potencial foi de 100 mV s^{-1} . Todos os experimentos foram realizados à uma temperatura ambiente de aproximadamente $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

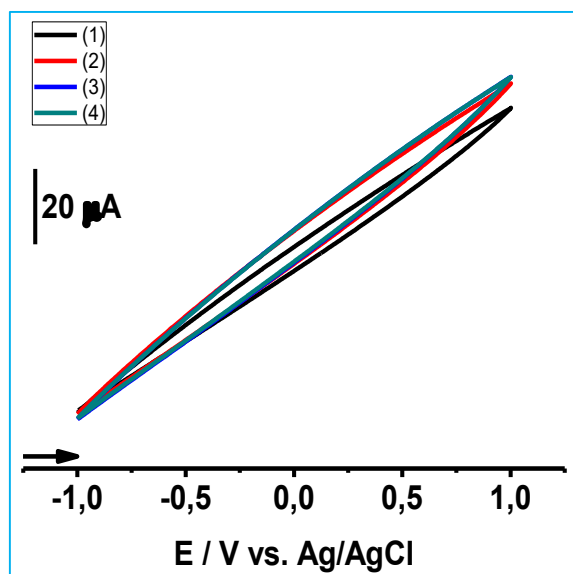


Figura 6. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM, obtidos durante a eletropolimerização do gel de siloxanos. (1) 1ª, (2) 10ª, (3) 20ª e (4) 30ª varredura registradas dos 30 ciclos realizados ininterruptamente. Temperatura ambiente.

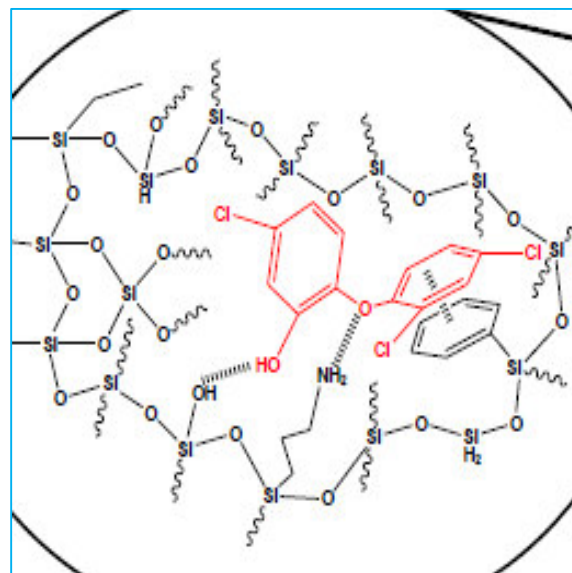


Figura 7. Esquema da superfície esférica do eletrodo de CV/QTS/NCPM e com, em ênfase, a camada de siloxanos e o TCN impresso em uma cavidade.

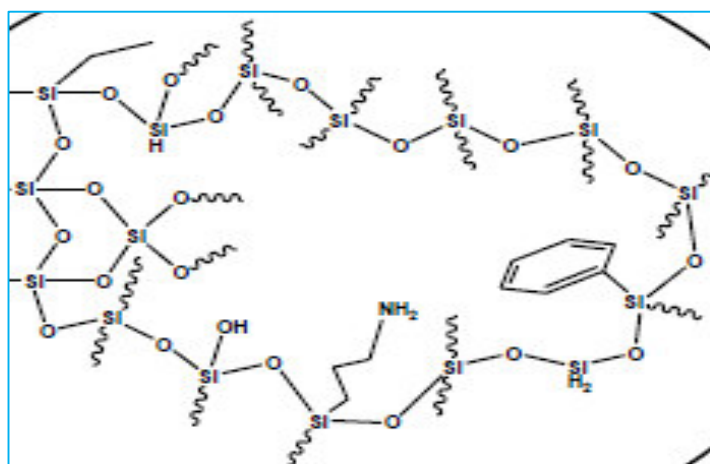


Figura 8. (À esquerda) Esquema da superfície esférica do eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS com, em ênfase, uma cavidade impressa pelo TCN extraído. (À direita) Imagem da superfície modificada de um destes eletrodos.

3.6 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS COMERCIAIS CONTENDO TRICLOSAN

Amostras de hidratante para pele e de creme dental foram adquiridas no comércio local e utilizadas nas análises a partir de soluções contendo 0,2499 g de creme dental e 0,2073 g de hidratante em 5 mL de água. Para a realização das medidas eletroquímicas, 200 μ L destas soluções foram transferidas para a célula eletroquímica.

CAPÍTULO 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 MODIFICAÇÃO DO ELETRODO

Inicialmente foram preparados os seguintes eletrodos modificados: 1) eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: eletrodo de carbono vítreo (CV) modificado com uma mistura de quitosana (QTS), nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) e siloxanos molecularmente impressos (MIS), 2) eletrodo de CV/QTS/MIS: eletrodo de CV modificado da mesma forma que o anterior sem a presença de NCPM, 3) eletrodo de CV/MIS: eletrodo de CV modificado apenas com MIS, e 4) eletrodo de CV/QTS/NCPM: eletrodo de CV modificado com QTS e NCPM. Em seguida, as atividades eletroquímicas destes eletrodos foram testadas, com a técnica de voltametria cíclica, para a detecção de sinal de oxidação (SO) do composto triclosan (TCN) em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7). Os resultados são apresentados na Figura 9 e mostraram que o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS foi o que mostrou melhor desempenho na manutenção dos SOs de TCN detectados no decorrer das 3 varreduras sucessivas.

A comprovação da melhor atividade eletrocatalítica do eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS foi confirmada por meio de experimentos representados na Figura 10, onde observou-se o deslocamento do potencial inicial da oxidação do TCN para potenciais bem menos positivos e uma corrente de pico (I_p) da oxidação com magnitude cerca de 9 (nove) vezes (curva CV/QTS/NCPM/MIS na Figura 9) maior que sobre o eletrodo de CV não modificado.

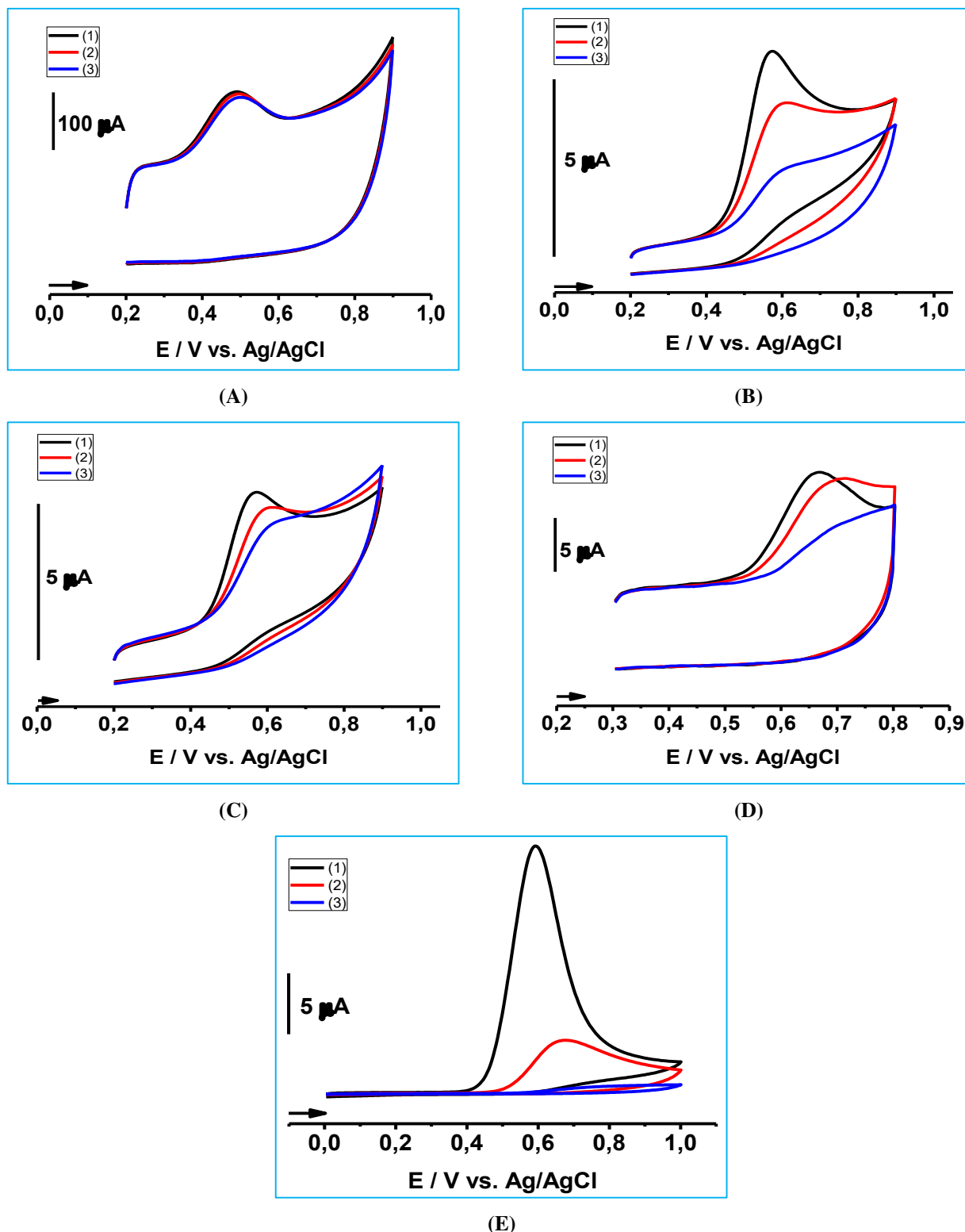


Figura 9. Voltamogramas cíclicos, (1), (2) e (3), registrados sucessivamente com os eletrodos: (A) de CV/QTS/NCPM/MIS, (B) de CV/QTS/MIS, (C) de CV/MIS, (D) de CV/QTS/NCPM e (E) de CV em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 7$) contendo TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. Temperatura ambiente.

4.2 REPRODUTIBILIDADE NA PREPARAÇÃO DO ELETRODO

Uma vez estabelecido o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS como adequado para a detecção de TCN, a reprodutibilidade na sua preparação foi avaliada por meio de testes realizados com 3 eletrodos (Figura 11) e que apresentaram um desvio padrão relativo (DPR) de apenas 15,4 μ A.

4.3 TEMPO DE INCUBAÇÃO

Antes de se iniciar a varredura do potencial num experimento de voltametria cíclica, o tempo de contato do eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS com o eletrólito contendo o analito TCN (tempo de incubação) foi avaliado entre 0, 2, 3, 5, 6 e 7 minutos. Os resultados (Figura 12 e Tabela 1) indicam que um tempo de incubação de 3 minutos pode ser considerado suficiente para o início das medidas voltamétricas.

4.4 POTENCIAL HIDROGENIÔNICO

A influência do pH do eletrólito na detecção de TCN sobre o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS foi avaliado variando-se o seu valor entre 5,8 e 7,8. Os resultados obtidos (Figuras 13 e 14) mostraram 6,8 como sendo o pH do eletrólito que apresentou maior corrente de oxidação do TCN.

4.5 VELOCIDADE DE VARREDURA

A velocidade de varredura foi analisada numa faixa de potencial de 0,2 a 0,9 V vs. Ag/AgCl.

Tabela 1. Valores de corrente de pico (I_p) e potencial de pico (E_p) deduzidos dos voltamogramas da Figura 9 relativos aos tempos de incubação do eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS.

Tempo / min	I_p / A	E_p / V
0	$7,67 \times 10^{-5}$	0,79
2	$7,28 \times 10^{-5}$	0,78
3	$8,36 \times 10^{-5}$	0,78
5	$8,13 \times 10^{-5}$	0,78
6	$7,74 \times 10^{-5}$	0,78
7	$7,59 \times 10^{-5}$	0,78

Os resultados mostraram que 200 mV s^{-1} , entre 10, 20, 30, 50, 60, 80, 100 e 200 mV s^{-1} , foi correspondente ao maior SO. Isso indica que essa velocidade foi a melhor para aumentar a I_p . O valor de 10 mV s^{-1} , porém, foi o melhor para diminuir o E_p , uma vez que essa velocidade foi relacionada com o menor E_p (Figura 15). Neste caso, o critério do aumento da I_p é preferencial por ser essencial para o sensor eletroquímico, dispositivo que fornece informação, neste caso, em forma de SO. Por isso, 200 mV s^{-1} foi escolhida para operar no dispositivo eletroquímico.

4.6 CATALIZADOR

A catálise da reação de hidrólise do processo sol-gel pode ser provocada por pequenas quantidades de um ácido ou de uma base (LI, 2012). O ácido clorídrico (HCl) e o hidróxido de sódio (NaOH) foram comparados como catalizadores desta reação. Esta comparação levou o critério do aumento da I_p e o da diminuição do E_p em consideração.

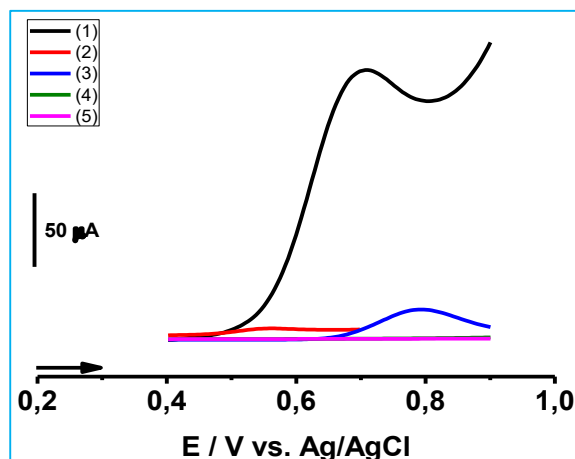


Figura 10. Voltamogramas da oxidação de TCN sobre os eletrodos de: (1) CV/QTS/NCPM/MIS, (2) CV/QTS/NCPM (3) CV, (4) CV/QTS/MIS e CV/MIS em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 7) contendo TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.

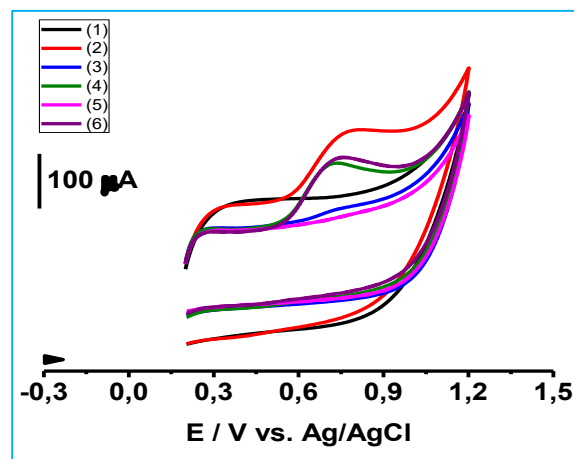


Figura 11. Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7) contendo TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, sobre eletrodos de CV/QTS/NCPM/MIS. 1ª: (1) branco; (2) solução de TCN. 2ª: (3) branco; (4) solução de TCN. 3ª construção: (5) branco; (6) solução de TCN; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

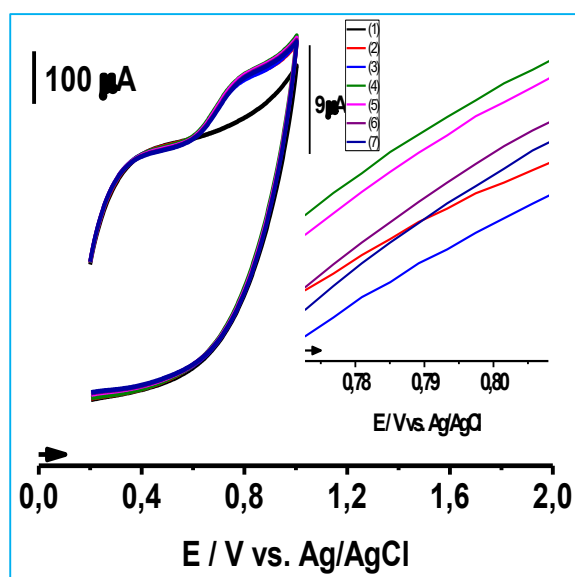


Figura 12. Voltamogramas cíclicos registrados em função dos tempos (t) de incubação sobre o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 7). (1) Branco, (2) 0, (3) 2, (4) 3, (5) 5, (6) 6 e (7) 7 min. TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

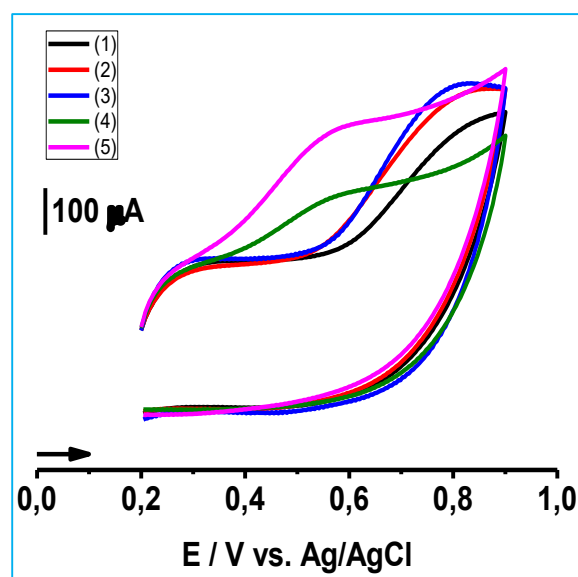


Figura 13. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução de TCN a $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente. Variação do pH da solução do eletrólito suporte, tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$: (1) 5,8; (2) 6,3; (3) 6,8; (4) 7,3; (5) 7,8.

Neste contexto, o NaOH foi melhor do que o HCl para aumentar a I_p e diminuir o E_p , uma vez que os resultados mostraram que o NaOH foi relacionado com um SO de TCN maior do que o sinal que foi correspondente ao HCl; e, este catalizador básico também foi relacionado com um E_p menor do que o potencial que foi correspondente ao catalizador ácido (Figura 16). Portanto, o NaOH foi escolhido para preparar o dispositivo eletroquímico para detecção de TCN.

4.7 VOLUME DE QUITOSANA E NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES MÚLTIPLAS

O eletrodo de CV foi modificado com uma quantidade de QTS/NCPM. Esta quantidade foi otimizada considerando-se o aumento da I_p e a diminuição do E_p . O volume de QTS/NCPM de 5 μL foi melhor do que o de 2 e o de 20 μL para aumentar a I_p , uma vez que os resultados mostraram que o volume de QTS/NCPM de 5 μL foi relacionado com um SO maior do que os sinais que foram correspondentes a 2 e a 20 μL (Figura 17). Os resultados mostraram que o volume de QTS/NCPM de 2 μL foi relacionado com um E_p menor do que os potenciais que foram correspondentes ao de 5 e ao de 20 μL (Figura 17). Isso sugere que este volume foi superior aos outros em diminuir o E_p .

Neste caso, contudo, o critério do aumento da I_p é preferencial por ser essencial para o sensor eletroquímico. Portanto, o volume de QTS/NCPM de 5 μL foi escolhido para preparar o dispositivo eletroquímico de detecção de TCN.

4.8 DEPOSIÇÃO

Os siloxanos foram depositados na superfície do eletrodo de CV/QTS/NCPM por eletropolimerização e por procedimento manual. Estes dois processos foram comparados levando-se em conta os critérios de aumento da I_p e de diminuição do E_p .

Os resultados mostraram que a deposição eletropolimerizada foi relacionada com um SO maior do que o correspondente a deposição manual (Figura 18). Isso sugere que este primeiro processo de deposição foi melhor do que este segundo para aumentar a I_p .

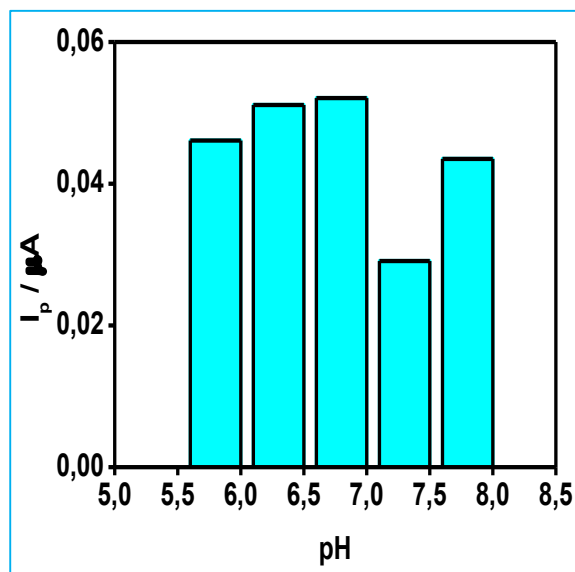


Figura 14. Gráfico da variação da I_p com o pH. Valores de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 7.

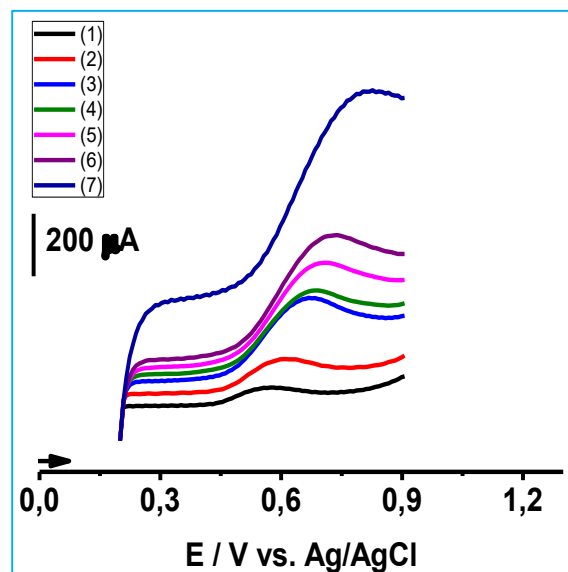


Figura 15. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução de TCN a $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 6,8, temperatura ambiente. Variação da v de (1) 10, (2) 20, (3) 50, (4) 60, (5) 80, (6) 100 e (7) 200 mV s^{-1} .

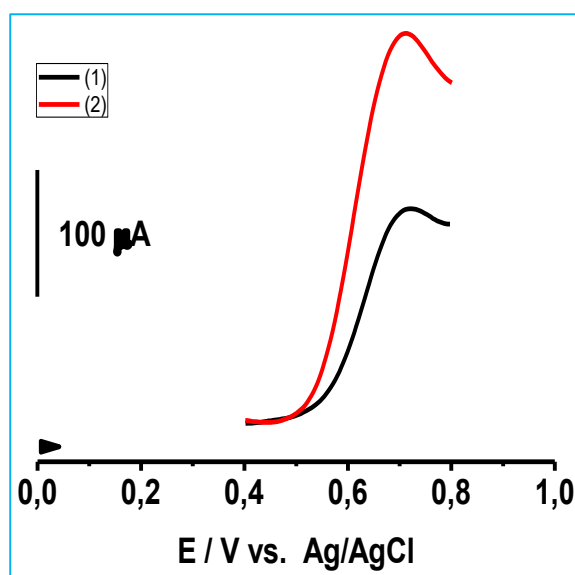


Figura 16. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente. (1) Catálise ácida da reação de hidrólise do processo sol-gel. (2) Catálise básica da reação de hidrólise do processo sol-gel.

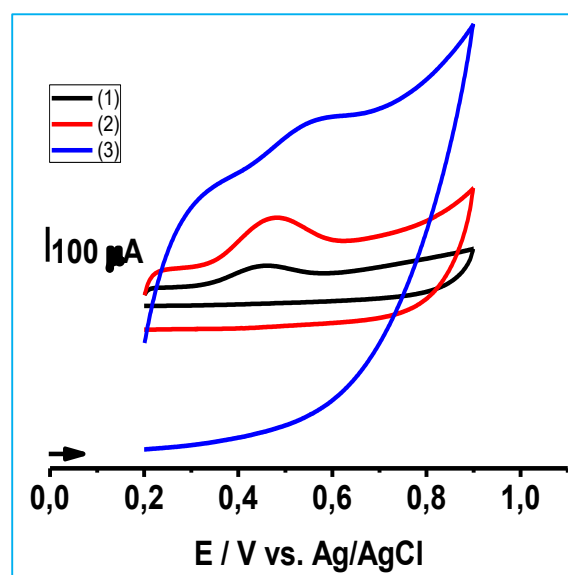


Figura 17. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) 2, (2) 5 e (3) $20 \mu\text{L}$ de de suspensão de QTS/NCPM. Solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 7,0; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

Semelhantemente, os resultados mostraram que a deposição eletropolimerizada foi relacionada com um E_p menor do que o correspondente à deposição manual (Figura 18). Isso indica que a eletropolimerização também foi superior ao procedimento feito manualmente em diminuir o E_p .

Uma vez que a eletropolimerização foi constituída superior ao procedimento manual em aumentar a I_p e em diminuir o E_p , essa foi escolhida para preparar o dispositivo eletroquímico de detecção de TCN.

4.9 SOLVENTE

No contexto da síntese dos polímeros molecularmente impressos, o solvente é um reagente que deve ser adotado na preparação desta membrana impressa. Este reagente pode proporcionar uma estrutura polimérica e porosa. Esta substância também promove as ligações entre as MMs. As moléculas do solvente são transportadas para o interior dos polímeros durante a polimerização. E, em seguida, essas são removidas no processo de extração. Os espaços originalmente ocupados por moléculas de solvente tornam-se cavidades impressas no interior dos polímeros. Esses obtidos em uma polimerização sem solvente irão se tornar denso e não estarão disponíveis para a difusão de MMs durante a extração e a religação (LI, 2012). O 2-etoxietanol, o clorofórmio e o diclorometano foram utilizados como solvente neste trabalho. Estas substâncias foram comparadas levando-se em consideração o aumento da I_p .

O 2-etoxietanol foi o melhor para aumentar a I_p , uma vez que os resultados mostram que, entre esse, o clorofórmio e diclorometano, o 2-etoxietanol foi relacionado com o maior SO de TCN (Figura 19).

4.10 CONCENTRAÇÃO DA MOLÉCULA MOLDE

Uma solução de TCN (molécula molde), foi preparada em 2-etoxietanol, o solvente escolhido. Na síntese dos polímeros molecularmente impressos, a molécula molde, também chamada de molécula impressa, molécula modelo e molécula alvo, é um reagente necessário na preparação desta membrana impressa. Essencialmente, esta molécula é a de interesse de análise

e deve ser reconhecida pelos MIP e combinada com esses. A concentração da MM no solvente 2-etoxietanol foi estudada levando em conta o critério de aumento de I_p e de diminuição de E_p .

A concentração da MM de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ foi a melhor para aumentar a I_p e para diminuir o E_p . Os resultados mostraram que a concentração da MM de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ foi relacionada com o maior SO de TCN e com o menor E_p deduzido dos voltamogramas (Figura 20). Isso sugere que, entre 0,01, 0,03, 0,05, 0,10 e 0,15, a concentração da MM de $0,03 \text{ mol L}^{-1}$ foi a melhor para aumentar a I_p e para diminuir o E_p . Portanto, esta concentração foi escolhida para preparar o eletrodo do dispositivo eletroquímico para detecção de TCN.

4.11 MOLÉCULA MOLDE E MONÔMEROS FUNCIONAIS

No contexto da formação dos MIP, os monômeros funcionais são reagentes necessários tanto quanto as MMs. Durante o processo de polimerização, a razão molar entre as MMs e os monômeros funcionais tem um grande efeito sobre a formação de cavidades impressas. Geralmente, quando a proporção de monômeros funcionais para MM aumenta, pode-se realizar a automontagem da molécula alvo nestes monômeros de forma fácil e totalmente concluída. Por um lado, isso irá prejudicar a polimerização devido à elevada intensidade dos monômeros, uma vez que o excesso desses conduz ao aumento de locais de ligação não seletiva gerados por resíduos monoméricos não montados no polímero. Por outro lado, os monômeros funcionais em excesso pode provocar a auto agregação, o que resulta na redução dos sítios seletivos de ligação. As relações molares entre as MMs e estes monômeros são geralmente controladas até 1/4. Ao passar disso, os grupos funcionais das moléculas impressas e as propriedades dos solventes também devem ser considerados durante a preparação dos MIP (LI, 2012).

Neste trabalho, os monômeros funcionais são substâncias compostas por siloxanos. E, as seguintes razões molares foram estudadas levando-se em conta os critérios do aumento da I_p e da diminuição do E_p : 1/2 de MM/FTS e 1/3 de MM/APTMS; 1/1 de MM/FTS e 1/1,5 de MM/APTMS; e 1/4 de MM/FTS e 1/6 de MM/APTMS. As razões molares 1/2 de MM/FTS e 1/3 de MM/APTMS foram a melhor combinação para aumentar a I_p , uma vez que os resultados mostraram que essas foram relacionadas com o maior SO de TCN (Figura 21).

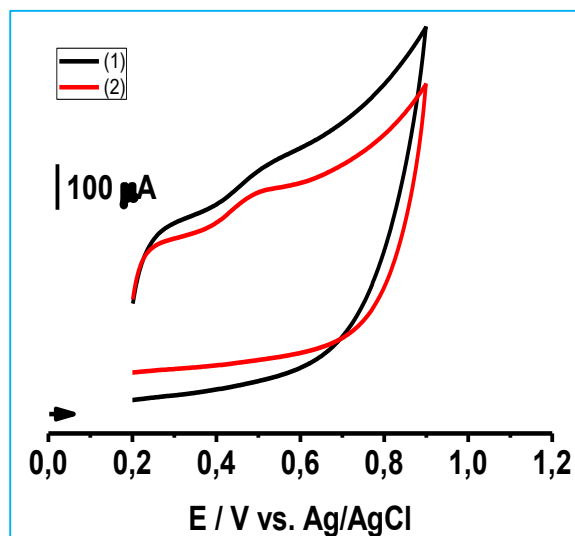


Figura 18. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS com deposição: (1) Manual ($I_p = 94,68 \mu\text{A}$ $E_p = 543,42 \text{ mV}$); (2) Eletropolimerizada ($I_p = 104,39 \mu\text{A}$ $E_p = 493,10 \text{ mV}$). Solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

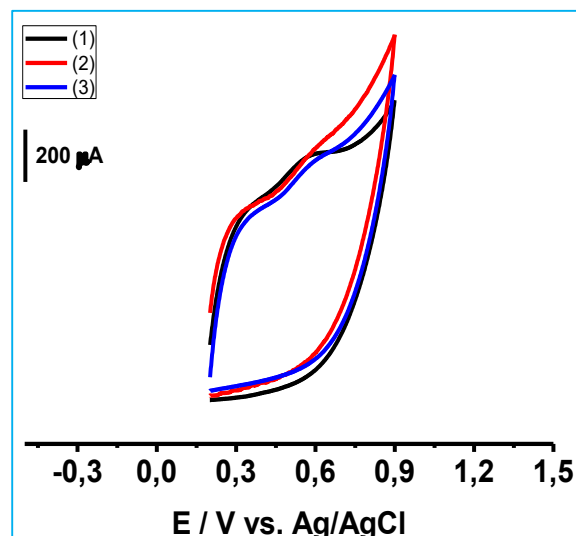


Figura 19. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Variação do solvente: (1) 2-etoxietanol; (2) clorofórmio; (3) diclorometano. Solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

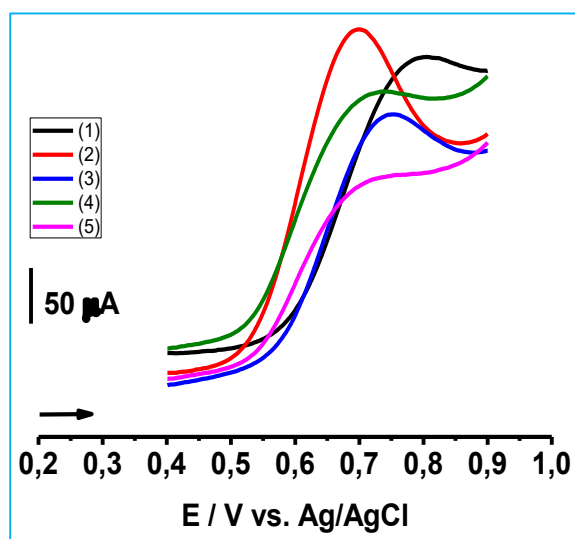


Figura 20. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Molécula molde a: (1) 0,01; (2) 0,03; (3) 0,05; (4) 0,10 e (5) 0,15 mol L^{-1} . Solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

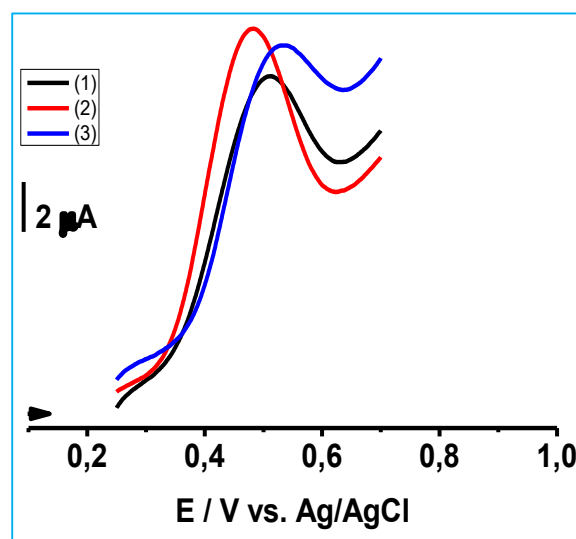


Figura 21. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Variação da combinação de razões molares MM/monômero funcional: (1) 1/1 de MM/FTS e 1/1,5 de MM/APTMS; (2) 1/2 de MM/FTS e 1/3 de MM/APTMS; (3) 1/4 de MM/FTS e 1/6 de MM/APTMS. Solução de TCN $9,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

Em adição, quanto à diminuição do E_p , as razões molares 1/2 de MM/FTS e 1/3 de MM/APTMS também foram superior às outras. Isso também é explicado quando levanta-se uma hipótese semelhante à que foi adotada no parágrafo acima. Deste modo, os resultados dos ensaios realizados foram utilizados para confirmar esta suposição. Estes resultados mostraram que as razões molares 1/2 de MM/FTS e 1/3 de MM/APTMS foram relacionadas com o menor E_p (Figura 21). Isso indica que estas razões molares foram a melhor combinação para diminuir o E_p .

Portanto, uma vez que há indicações que as razões molares 1/2 de MM/FTS e 1/3 de MM/APTMS foram a melhor combinação para aumentar a I_p e diminuir o E_p , então essas foram escolhidas para preparar o eletrodo do dispositivo eletroquímico para detectar TCN.

4.12 SENSOR ELETROQUÍMICO

A solução que continha os reagentes usados na detecção do TCN, mas não o próprio analito, foi investigada por voltametria cíclica. Esta análise eletroanalítica utilizou as condições e o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS otimizados, como foi visto nos tópicos acima. Em primeiro lugar, a varredura de potencial foi feita na direção de 0,2 a 0,9 V vs. Ag/AgCl e, em seguida, no sentido inverso, enquanto a corrente foi medida.

Neste contexto, um voltamograma do branco foi registrado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Este registro é explicado quando admite-se que se tal voltamograma fosse registrado, então o dispositivo eletroquímico não forneceria SO de TCN. Os resultados foram que o dispositivo eletroquímico não forneceu SO de TCN (Figura 22). Isso sugere que um voltamograma do branco foi registrado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS.

Desta maneira, um sensor eletroquímico para detecção de SO de TCN foi desenvolvido a partir do dispositivo eletroquímico que vem sendo discutido até aqui. Este desenvolvimento é evidenciado principalmente quando aceita-se que se tal sensor fosse desenvolvido, então esse forneceria, simultaneamente ao experimento, um SO de TCN. Os resultados foram que o dispositivo forneceu, simultaneamente ao experimento, um SO de TCN (Figura 23). Isso indica de forma essencial que um sensor eletroquímico para detecção de SO de TCN foi desenvolvido a partir do dispositivo eletroquímico mencionado nos tópicos anteriores.

4.13 PROCESSO SOL-GEL

Sol é um sistema coloidal líquido de dois ou mais componentes. Por exemplo, um sol de proteína, um sol de ouro, uma emulsão, uma solução de surfactante acima da concentração crítica de micelas. Por sua vez, gel é uma rede coloidal não líquida ou uma rede de polímeros que é expandida em todo o seu volume por um fluido (IUPAC, 2016). Portanto, a mudança progressiva do líquido precursor, de sol para gel, que acontece quando realiza-se o processo sol-gel, consiste na transformação deste líquido inicial em uma rede polimérica que se estende por todo o espaço que o líquido precursor ocupava. A superfície de um eletrodo de trabalho modificado com estruturas ramificadas, tal como esta rede, pode aumentar a oxidação de uma espécie eletroativa, pois esta estrutura possui grande área superficial. Com isso, a construção do sensor eletroquímico por processo sol-gel foi tratada a seguir.

O sensor eletroquímico desenvolvido baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS, como foi visto nos tópicos anteriores, foi construído por processo sol-gel. Tal confecção é explicada pela seguinte hipótese: se uma rede fosse formada com a mudança progressiva do líquido inicial, de sol para gel, então o sensor em estudo seria construído por processo sol-gel.

Uma rede polimérica foi formada quando houve a transformação do líquido inicial no processo de modificação do eletrodo de trabalho em estudo, o de CV/QTS/NCPM/MIS. Isto é, a mudança do sistema coloidal líquido (sol) para um sistema coloidal não líquido (gel ou rede polimérica) aconteceu. Isso é explicado quando admite-se que se tal rede fosse formada neste procedimento de modificação do eletrodo, então a quantidade de TCN que oxidaria com este processo seria maior do que a que oxidaria sem este procedimento de modificação. Os resultados sugerem que a quantidade de TCN que oxidou com o processo foi maior do que a que oxidou sem tal procedimento (Figura 24). Isso sugere que uma rede polimérica foi formada quando houve a transformação do líquido inicial no processo de modificação do eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS.

Portanto, foi visto que os resultados indicam que uma rede polimérica foi formada no processo de modificação do eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Isso confirma a hipótese mencionada anteriormente de que se tal rede fosse desenvolvida, então o sensor eletroquímico em estudo teria sido construído por processo sol-gel.

4.14 IMPRESSÃO MOLECULAR

Uma vez que a essência da impressão molecular é a formação induzida de elementos de reconhecimento com seletividade predeterminada para moléculas molde, então, a construção do sensor eletroquímico em estudo, por este método, foi tratada nos seguintes termos: formação destes elementos nas redes poliméricas discutidas no tópico anterior e seletividade predeterminada destes mesmos elementos para um grupo de analitos semelhantes ao TCN.

Neste contexto, o elemento de reconhecimento de um sensor eletroquímico baseado em impressão molecular é o material que está acoplado ao transdutor deste sensor. Este elemento é responsável pela interação seletiva com o analito de interesse que, por sua vez, é a própria molécula que foi impressa. Por outro lado, as cavidades impressas são espaços formados quando monocamadas são automontadas na presença destas moléculas molde (LI, 2012). Por isso, os elementos de reconhecimento possibilitam a formação destes espaços, uma vez que estes elementos são responsáveis pelas interações seletivas com estas moléculas. Isso indica que no caso do presente trabalho, as cavidades impressas serão formadas quando os siloxanos se auto montarem na presença de TCN, a molécula molde em estudo. Uma vez que estas cavidades forem formadas no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS, essas podem possibilitar o aumento da oxidação de TCN no momento das medidas eletroquímicas.

Desta maneira, a construção do sensor eletroquímico baseado no eletrodo modificado por método de formação induzida de elementos de reconhecimento com cavidades impressas, no caso, eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS, é evidenciada pelos resultados que indicam que o SO de TCN registrado com o eletrodo que foi modificado com siloxanos na presença da molécula molde (CV/QTS/NCPM/MIS) foi maior do que o sinal registrado com o mesmo eletrodo, mas, que modificado com siloxanos na ausência da mesma molécula molde (CV/QTS/NCPM/NIS) (Figura 25).

Quanto à formação induzida de elementos de reconhecimento do sensor eletroquímico baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS, uma vez que as cavidades impressas foram formadas neste eletrodo, como foi visto acima, isso sugere que também houve a formação destes elementos, pois estas cavidades são possibilitadas precisamente por esses, como discutido anteriormente.

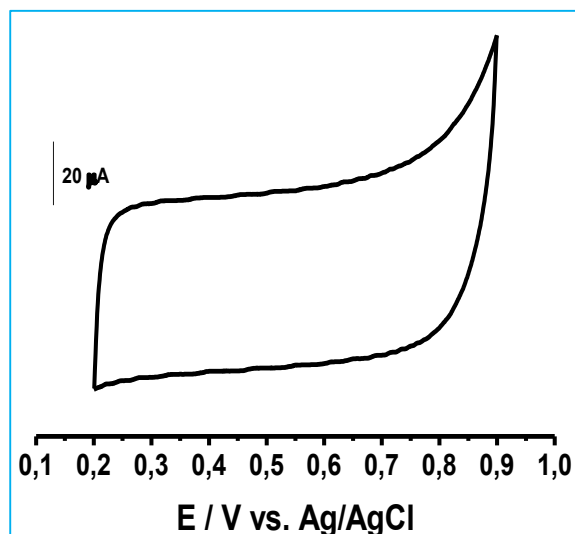


Figura 22. Voltamograma registrado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

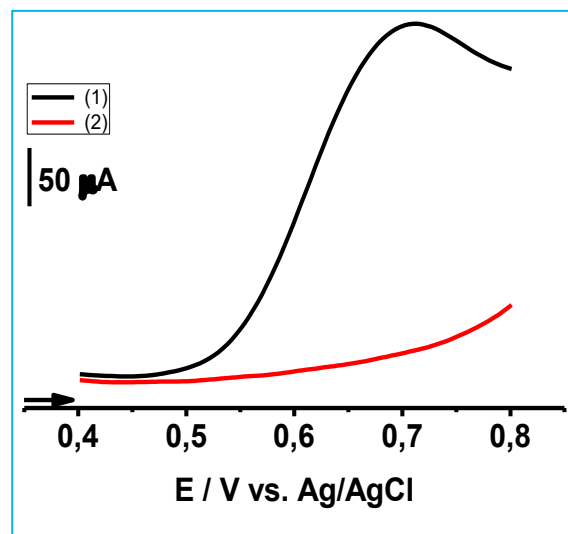


Figura 23. Voltamogramas registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS do dispositivo: (1) branco (tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$); (2) solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

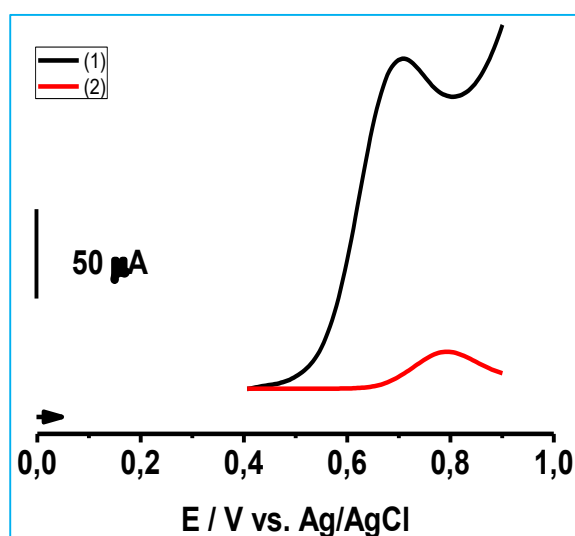


Figura 24. Voltamogramas registrados com o eletrodo de (1) CV/QTS/NCPM/MIS e o de (2) CV. Solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

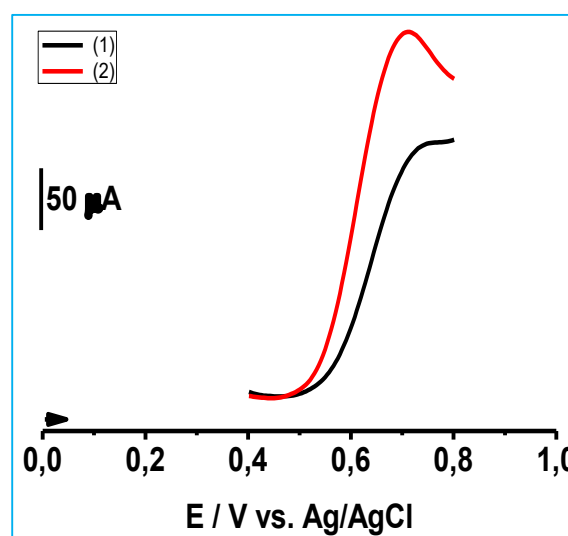


Figura 25. Voltamogramas registrados com o eletrodo de (1) CV/QTS/NCPM/MIS e o de (2) CV/QTS/NCPM/MIS. Solução de TCN $9,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 7,0$; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

Os resultados não sugerem apenas a formação induzida dos elementos de reconhecimento. Mas, indicaram também que tais elementos do sensor eletroquímico possuíam seletividade predeterminada para um grupo de analitos semelhantes ao TCN. Uma explicação para isso é a seguinte: o sensor eletroquímico seria específico e, conseqüentemente, seletivo ao TCN se este mesmo sensor tivesse sido construído com um elemento de reconhecimento com seletividade predeterminada para um grupo de analitos semelhantes ao TCN. Os resultados mostraram que o sensor eletroquímico baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS foi específico ao TCN (Figura 26). Isso sugere que este sensor eletroquímico foi construído com um elemento de reconhecimento com seletividade predeterminada para um grupo de analitos semelhantes ao TCN.

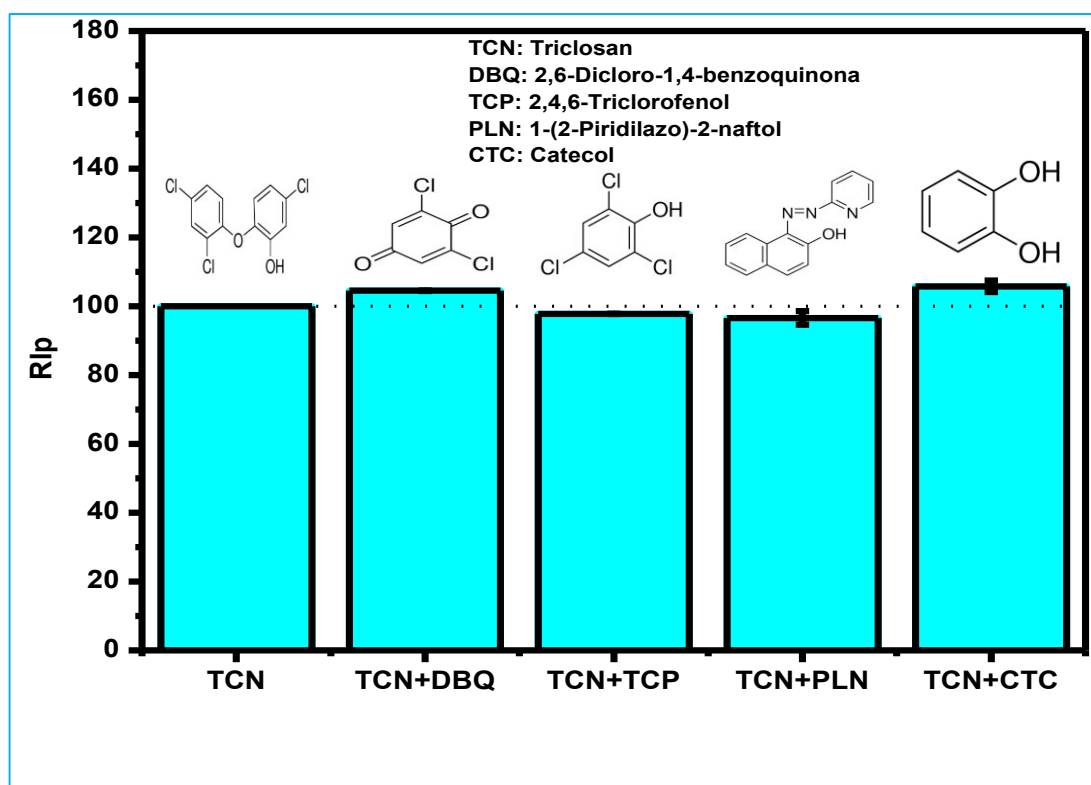


Figura 26. Recuperação do sinal analítico (Rip), em %. TCN a $1,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, na presença de compostos estruturalmente semelhantes, os quais estão na mesma concentração do TCN. Sinal analítico de voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 6,8; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

Deste modo, foi visto que os resultados indicaram que o sensor eletroquímico baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS foi confeccionado por método de formação induzida de

elementos de reconhecimento e esses possuíam seletividade predeterminada para um grupo de analitos semelhantes ao TCN, (pirocatecol (CTC), 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (DBQ), 1-(2-piridilazo)-2-naftol, (PLN) e 2,4,6-triclorofenol (TCP)). Portanto, uma vez que estes dois fatores são essenciais na impressão molecular, isso sugere que o sensor eletroquímico foi baseado em um eletrodo (o de CV/QTS/NCPM/MIS) modificado por este método.

4.15 ESTABILIDADE MECÂNICA

A qualidade do sensor eletroquímico de estar sujeito a um desvio padrão (DPR) das Ips consideravelmente baixo é chamada de estabilidade mecânica (LI, 2012). Estas correntes são obtidas em medidas eletroquímicas sucessivas.

O sensor eletroquímico conteve estabilidade mecânica em 15 medidas eletroquímicas. Isso é explicado pela observação dos resultados dos experimentos que foram realizados sucessivamente, os quais mostraram que o DPR das Ips em 15 medidas eletroquímicas foi consideravelmente baixo, 4,1% (Figura 27). A Equação 1 e 2 mostram as fórmulas utilizadas nos cálculos do desvio padrão (DP) e DPR. Portanto, as indicações, de acordo com os resultados, são de que o sensor conteve estabilidade mecânica nas 15 medidas eletroquímicas sucessivas.

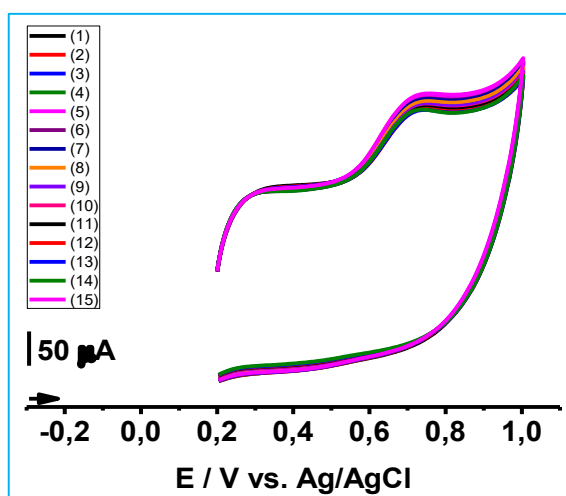


Figura 27. Voltamogramas cíclicos registrados sucessivamente, de (1) a (15), com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. Solução de TCN a $1,85 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; pH = 6,8; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

$$DP = \sqrt{\frac{\sum(Ip - Ipm)^2}{n - 1}}$$

Equação 1. Desvio padrão. Ipm = média da Ip ; n = número de réplicas.

$$DPR = DP \times 100/Ipm$$

Equação 2. Desvio padrão relativo. Ipm = média da Ip .

4.16 SENSIBILIDADE

Uma curva de calibração, modelo estatístico utilizado para obter a concentração prevista do TCN (FARIASA, RIOS e OLIVEIRA, 2015), foi desenvolvida. A equação de regressão linear desta curva foi a Equação 3, obtida dos dados da Figura 28.

$$Ip(\text{mA}) = 7133,33 \pm 280,71[\text{TCN}]\left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) + 0,0029 \pm 0,0011$$

Equação 3. Concentração do analito, [TCN], em função da corrente de pico, Ip .

A Ip foi aumentada aproximadamente de forma linear com o aumento da concentração do TCN com coeficiente de correlação linear (R^2) de 0,991. A faixa dinâmica linear foi de $1,50 \times 10^{-6}$ a $61,79 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Assim, a Equação 3 pode ser utilizada para estimar a concentração de TCN.

O sensor eletroquímico baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS foi sensível na detecção de TCN em soluções aquosas. Os resultados indicaram que a curva de calibração na faixa linear teve um valor de sensibilidade (b), ou seja, foi inclinada de $b = 7133,33 \pm 280,71 \text{ mA mol}^{-1} \text{ L}$ (Figura 28).

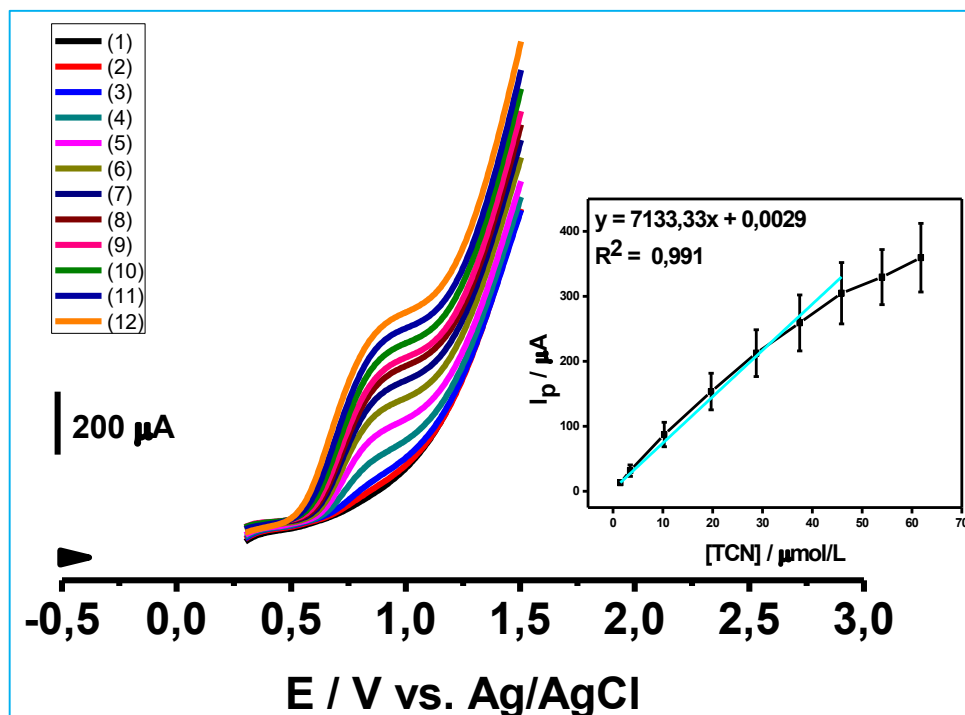


Figura 28. Voltamogramas registrados com eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS. TCN em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente. (1) Branco; (2) $1,50 \times 10^{-6}$; (3) $3,48 \times 10^{-6}$; (4) $10,28 \times 10^{-6}$; (5) $19,69 \times 10^{-6}$; (6) $28,75 \times 10^{-6}$; (7) $37,47 \times 10^{-6}$; (8) $45,87 \times 10^{-6}$; (9) $54,00 \times 10^{-6}$; (10) $61,79 \times 10^{-6}$; (11) $69,30 \times 10^{-6}$; (12) $76,60 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Inserção: curva de calibração da I_p em função da concentração de TCN. ($n = 3$).

4.17 LIMITE DE DETECÇÃO

O limite de detecção, resposta mínima detectável e expressão da menor concentração de TCN passível de mensuração, foi estimado com nível definido de confiança no método em estudo de determinação deste analito.

O LD foi calculado pela seguinte fórmula (SKOOG, 2006): $\text{O LD} = \frac{3\text{DP}_b}{b}$. O desvio padrão de 10 medidas eletroquímicas do branco (DP_b) foi estimado em $0,0026 \text{ mA}$. Como foi visto no tópico anterior, $b = 7133,33 \pm 280,71 \text{ mA mol}^{-1} \text{ L}$. Logo, a estimativa é que o $\text{LD} = 1,093 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Uma vez que o coeficiente da fórmula do LD é 3, então o nível de confiança desse foi 98%.

4.18 SELETIVIDADE E ESPECIFICIDADE

Uma vez que a especificidade é a capacidade do sensor eletroquímico de responder a um único analito e a seletividade é a habilidade de responder a um grupo restrito de analitos (LI, 2012), então, as conclusões a respeito da especificidade de um sensor podem ser estendidas para a seletividade do mesmo sensor. Isso é assim, pois um sensor que é específico para um determinado analito também será seletivo para o grupo restrito de substâncias do qual este analito faça parte.

Neste contexto, a especificidade e, conseqüentemente, a seletividade do sensor eletroquímico baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS foram investigadas. Desta maneira, o TCN foi o analito de interesse diante do seguinte grupo de substâncias semelhantes estruturalmente em algum ponto a este analito: pirocatecol (CTC), 2,6-dicloro-1,4-benzoquinona (DBQ), 1-(2-piridilazo)-2-naftol, (PLN), 2,4,6-triclorofenol (TCP). Vale ressaltar que há indicação de que quando o TCN é degradado em água, a presença do 2,4-diclorofenol e do 2,4,6-triclorofenol é detectada (YU, KWONG, *et al.*, 2006).

O sensor eletroquímico foi específico e seletivo para TCN. Isso é explicado quando admite-se que se este sensor fosse específico e seletivo para TCN, então a recuperação do sinal analítico (R_{Ip}) do TCN, na presença dos outros compostos semelhantes, seria próxima de 100%. Neste caso, essa é a percentagem da razão entre a I_p deduzida do voltamograma da solução de TCN em sistema padrão e a I_p deduzida do voltamograma da solução de TCN adicionada de substâncias semelhantes. Os resultados mostraram que as R_{Ip}s do TCN, na presença de outros compostos semelhantes, foram próximas de 100% (Figura 26, 29, 30, 31, 32, Tabela 2, 3, 4 e 5). Estes resultados sugerem que o sensor eletroquímico em discussão foi específico e seletivo para o analito de interesse.

4.19 APLICABILIDADE EM AMOSTRAS DE HIDRATANTE CORPORAL

Neste trabalho, parte do processo de aquisição de sinal de oxidação de TCN em amostras de hidratante corporal, chamada de detecção, foi feita simultaneamente com os experimentos (BARD e FAULKER, 2001). O sensor eletroquímico em estudo e baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS foi aplicado neste processo. As porções escolhidas do hidratante corporal

foram fortificadas com TCN. Isso foi feito para levar em consideração os interferentes, uma vez que nenhuma amostra é livre desses (SKOOG, 2006).

Tabela 2. Valores de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 29.

I_{p1} / A	I_{p2} / A	I_{p3} / A	I_{pm} / A	DP / A
$3,40 \times 10^{-4}$	$3,45 \times 10^{-4}$	$3,37 \times 10^{-4}$	$3,40 \times 10^{-4}$	$3,91 \times 10^{-4}$
$3,56 \times 10^{-4}$	$3,65 \times 10^{-4}$	$3,59 \times 10^{-4}$	$3,60 \times 10^{-4}$	$4,50 \times 10^{-4}$

Tabela 3. Valores de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 30.

I_{p1} / A	I_{p2} / A	I_{p3} / A	I_{pm} / A	DP / A
$1,82 \times 10^{-4}$	$1,86 \times 10^{-4}$	$1,83 \times 10^{-4}$	$1,83 \times 10^{-4}$	$2,01 \times 10^{-6}$
$1,80 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-4}$	$1,74 \times 10^{-4}$	$1,77 \times 10^{-4}$	$2,98 \times 10^{-6}$

Tabela 4. Valores de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 31.

I_{p1} / A	I_{p2} / A	I_{p3} / A	I_{pm} / A	DP / A
0,14	0,14	0,14	0,14	0,002
0,13	0,14	0,14	0,14	0,001

Tabela 5. Valores de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 32.

I_{p1} / A	I_{p2} / A	I_{p3} / A	I_{pm} / A	DP / A
0,12	0,13	0,14	0,13	0,006
0,14	0,14	0,14	0,14	0,00

Quanto à designação do sinal de oxidação I (SO I) (Figura 34), foi mostrado que esse refere-se realmente ao TCN. Uma explicação para isso é que se este sinal fosse do analito de interesse, então esse mesmo aumentaria quando adicionasse TCN propositalmente. Os resultados indicaram que o SO I aumentou quando se adicionou propositalmente TCN à célula eletroquímica (Figura 35). Isso indica que este sinal de oxidação foi do TCN.

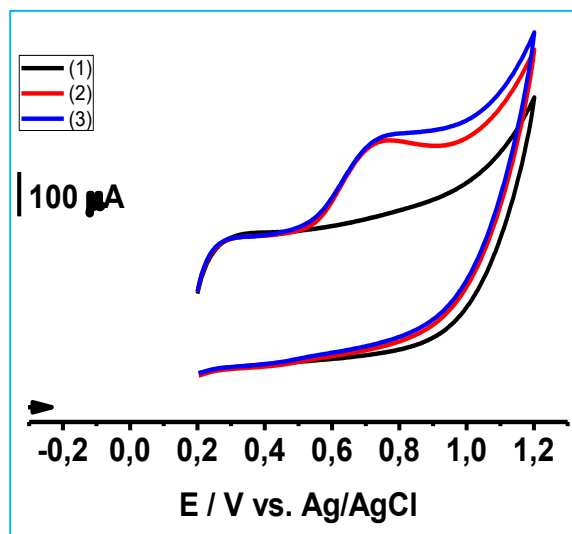


Figura 29. Voltamogramas registrados em triplicado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) do branco; (2) da solução de TCN $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (3) da solução de TCN $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adicionada de CTC $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Tampão fosfato $0,1$ mol L⁻¹, pH = 7,0; $v = 50$ mV s⁻¹; temperatura ambiente.

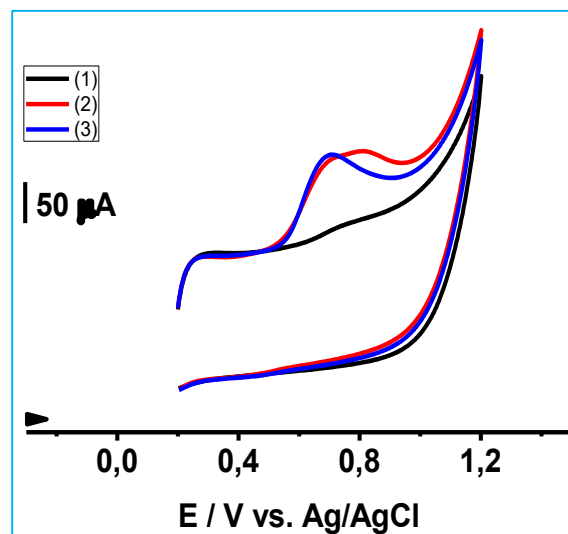


Figura 30. Voltamogramas registrados em triplicado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) do branco; (2) da solução de TCN $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adicionada de PLN $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (3) da solução de TCN $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Tampão fosfato $0,1$ mol L⁻¹, pH = 7,0; $v = 50$ mV s⁻¹; temperatura ambiente.

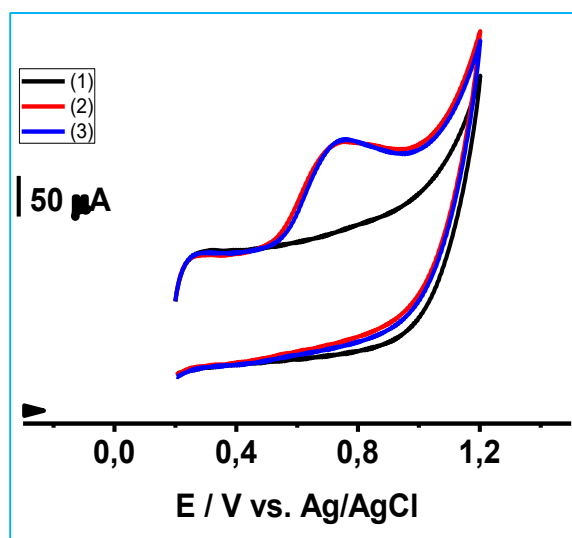


Figura 31. Voltamogramas registrados em triplicado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) do branco; (2) da solução de TCN $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adicionada de TCP $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (3) da solução de TCN $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Tampão fosfato $0,1$ mol L⁻¹, pH = 7,0; $v = 50$ mV s⁻¹; temperatura ambiente.

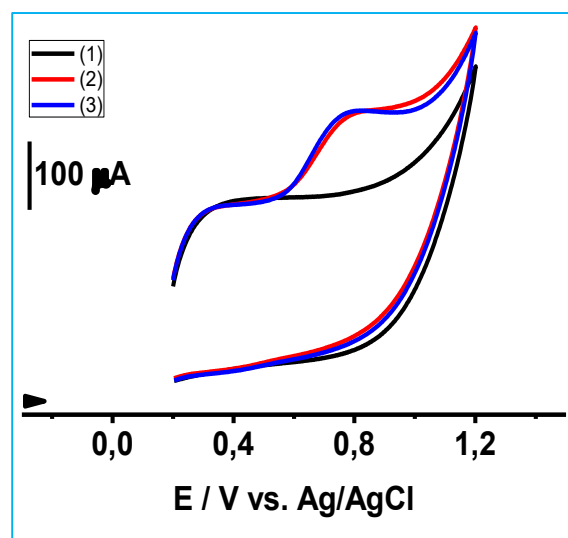


Figura 32. Voltamogramas registrados em triplicado com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) dos brancos; (2) da solução de TCN $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ adicionada de DBQ $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹; (3) da solução de TCN $1,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Tampão fosfato $0,1$ mol L⁻¹, pH = 7,0; $v = 50$ mV s⁻¹; temperatura ambiente.

Sendo assim, as concentrações a partir dos SOs de TCN observados na Figura 35 após adições propositas de quantidades conhecidas de TCN ([TCNr]s) foram calculadas da Equação 4.

$$I_p = 1,1835 \times 10^8 [\text{TCNr}] + 2,603$$

Equação 4. I_p em μA e [TCNr], em $\mu\text{mol L}^{-1}$. Equação da curva da Figura 33 de $R^2 = 0,994$.

Substâncias presentes na amostra de hidratante corporal poderiam causar erros nas análises eletroquímicas discutidas neste trabalho. Isso poderia acontecer por meio do aumento ou atenuação (diminuição) dos SOs de TCN e, conseqüentemente, das I_p s.

Porém, as concentrações calculadas a partir dos SOs observados após adições intencionais de quantidades de TCN na célula eletroquímica foram realmente de TCN. Isso é explicado quando admite-se o seguinte: se estas concentrações [TCNr] verdadeiramente fossem de TCN, então essas seriam próximas das concentrações calculadas a partir da quantidade de TCN adicionada propositalmente na célula eletroquímica ([TCNa]). Os ensaios realizados podem ser utilizados para confirmar esta explicação. Os resultados desses mostraram que as concentrações calculadas a partir dos SOs observados na Figura 35, após adições de quantidades conhecidas de TCN na célula eletroquímica, foram próximas das concentrações calculadas a partir da quantidade de TCN adicionado intencionalmente na célula (Tabela 6). Estes resultados indicam que estas concentrações ([TCNr]) realmente foram de TCN.

Também deste modo, a aplicação do sensor eletroquímico na detecção de SO de TCN nas amostras de hidratante corporal é principal e essencialmente explicada quando considera-se o seguinte: se este sensor fosse aplicável nesta detecção, então as recuperações da concentração de TCN seriam próximas de 100%. Os experimentos realizados foram utilizados para verificar esta hipótese. E, os resultados desses foram que as recuperações da concentração de TCN foram próximas de 100% (Figura 35, Tabela 6). Foi visto anteriormente que os resultados indicaram que o SO I foi do TCN e que as concentrações calculadas a partir dos SOs observados, após adições propositas de quantidades de TCN na célula eletroquímica, foram realmente deste analito. Portanto, o sensor eletroquímico baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS foi aplicável na detecção de SO de TCN em amostras de hidratante corporal.

Tabela 6. Recuperação: razão entre a concentração recuperada (calculada a partir do SO observado após adição proposital de uma quantidade de TCN à amostra de hidratante corporal contida na célula eletroquímica, Figura 35) e a concentração adicionada (calculada a partir da quantidade de TCN adicionada intencionalmente à esta amostra).

[TCNa] (10^{-7} mol L ⁻¹)	[TCNr] (10^{-7} mol L ⁻¹)	Recuperação (%)
1,00	1,01	100
2,00	2,03	102
3,00	2,97	99
4,00	4,07	102
5,00	4,77	96
6,00	6,13	102

4.20 APLICABILIDADE EM AMOSTRAS DE CREME DENTAL

Neste trabalho, a detecção de sinal de oxidação de TCN em amostras de creme dental também foi feita simultaneamente com os experimentos (BARD e FAULKER, 2001). As porções escolhidas do creme dental também foram fortificadas. Neste contexto, a aplicação do sensor eletroquímico baseado no eletrodo de CV/QTS/NCPP/MIS na detecção de SO de TCN em amostras de creme dental foi tratada a seguir.

Primeiramente, houve o registro de um voltamograma do branco. Isso foi indicado pelo não fornecimento de um SO de TCN (Figura 36, voltamograma (1) do branco). Logo, sugere-se que o sensor eletroquímico registrou um voltamograma do branco.

Sobre as concentrações a partir dos SOs de TCN observados na Figura 36 após adições propositalis de quantidades de TCN ([TCNr]), essas foram calculadas da Equação 5.

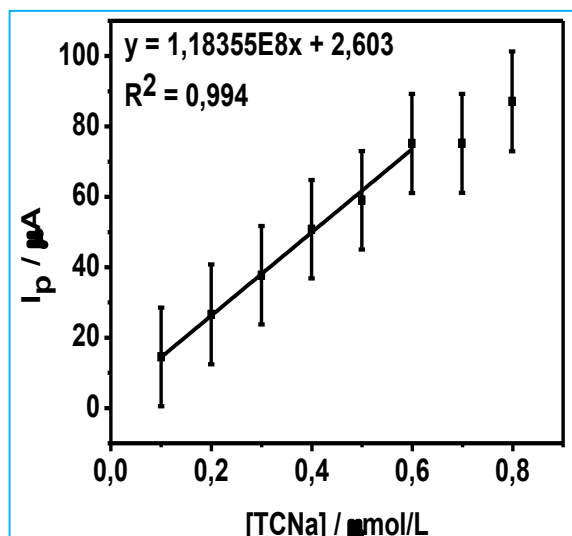


Figura 33. Valores ($n = 3$) de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 35 em função das concentrações calculadas a partir da quantidade de TCN adicionada propositalmente na célula eletroquímica ($[TCNa]$).

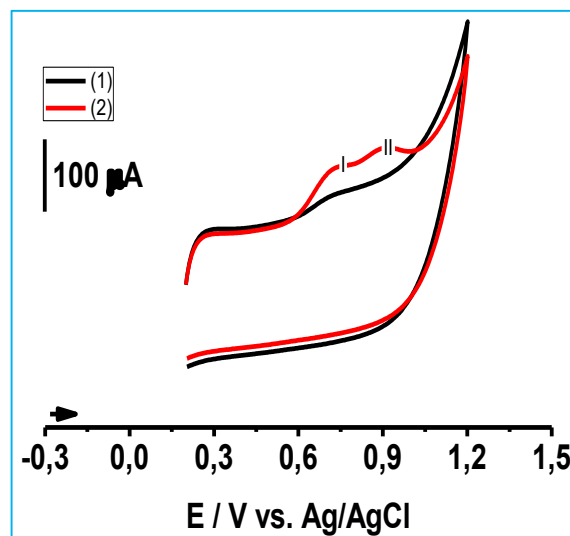


Figura 34. Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS antes (1) e depois (2) da adição da solução da amostra de hidratante na célula eletroquímica. Depois desta adição observou-se dois SOs [I (0,732 V) e II (0,947 V)]. Solução tampão fosfato a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 6,8$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

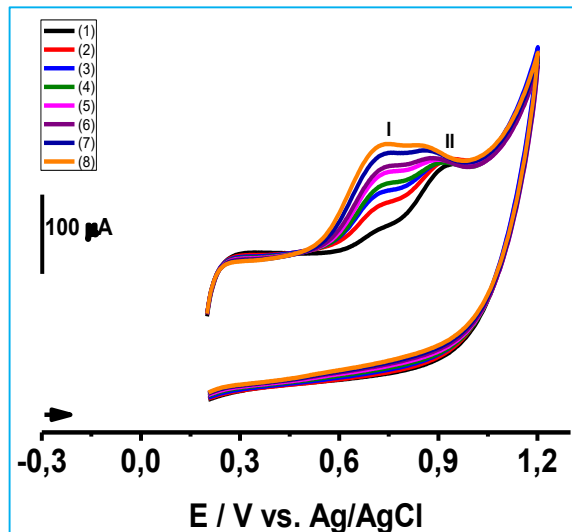


Figura 35. Voltamogramas cíclicos registrados ($n = 3$) com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) da adição da amostra a célula eletroquímica, (2) da 1ª, (3) da 2ª, (4) da 3ª, (5) da 4ª, (6) da 5ª, (7) da 6ª e (8) da 7ª adição proposital de TCN. Solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,8$; $v = 0,1 \text{ V s}^{-1}$.

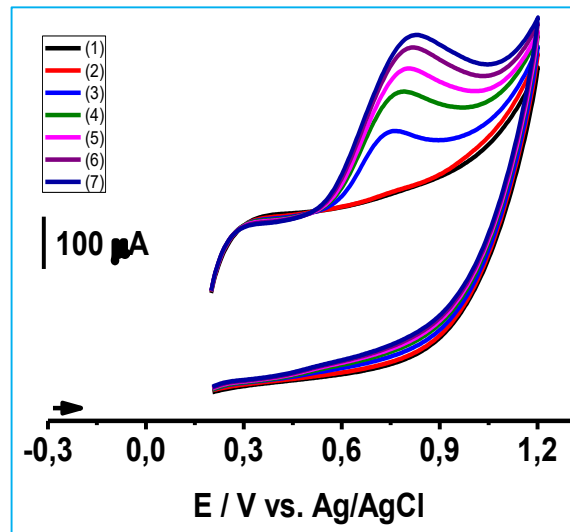


Figura 36. Voltamogramas cíclicos registrados ($n = 3$) com o eletrodo de CV/QTS/NCPM/MIS: (1) do branco, (2) da adição da amostra de creme dental à célula eletroquímica e (3) da 1ª, (4) da 2ª, (5) da 3ª, (6) da 4ª e (7) da 5ª adição proposital de triclosan. Solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $\text{pH} = 6,8$; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$; temperatura ambiente.

$$I_p = 5,0035 \times 10^8 [TCNr] + 65,911$$

Equação 5. I_p em μA e $[TCNr]$, em $\mu mol L^{-1}$. Equação da curva da Figura 37. $R^2 = 0,993$

As substâncias presentes na amostra de creme dental poderiam causar erros nas análises eletroquímicas. Mas, quanto às concentrações calculadas a partir dos SOs observados após adições propositas de quantidades de TCN (Figura 36), essas realmente foram deste analito, pois os resultados sugerem que as $[TCNr]$ s foram próximas das $[TCNa]$ s (Tabela 7).

Finalmente, os resultados indicaram que as recuperações foram próximas de 100% (Figura 36, Tabela 7), então o sensor eletroquímico também foi aplicável na detecção de SO de TCN em amostras de creme dental.

Tabela 7. Recuperação em creme dental: razão entre $[TCNr]$ e $[TCNa]$.

$[TCNa] / 10^{-7} mol L^{-1}$	$[TCNr] / 10^{-7} mol L^{-1}$	Recuperação (%)
1,00	1,00	99,06
2,00	2,36	117,90
3,00	3,22	107,47
4,00	4,00	100,12

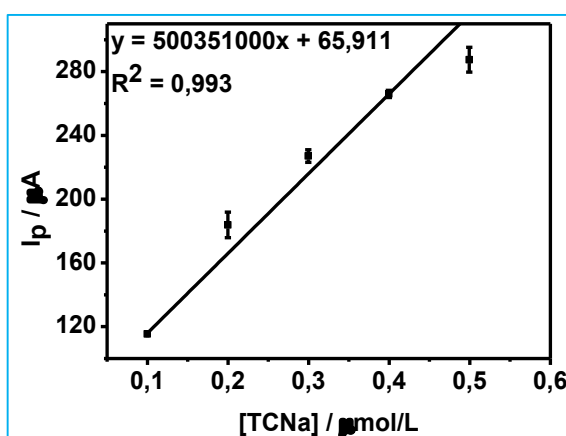


Figura 37. Valores ($n = 3$) de I_p deduzidos dos voltamogramas da Figura 33 em função das concentrações calculadas a partir da quantidade de TCN adicionada intencionalmente à célula eletroquímica que já continha amostra de creme dental ($[TCNa]$).

CAPÍTULO 5

5 CONCLUSÃO

O presente trabalho descreveu a realização de um estudo para o desenvolvimento de um sensor voltamétrico para a determinação de triclosan em soluções aquosas, baseado em um eletrodo de carbono vítreo modificado com quitosana e nanotubos de carbono de paredes múltiplas e utilizando processo de impressão molecular de siloxanos em matriz sol-gel. Após otimizações das condições experimentais de preparação do eletrodo modificado e de análise, com a técnica de voltametria cíclica, o sensor proposto apresentou estabilidade mecânica, sensibilidade, especificidade e seletividade na detecção de sinal da oxidação de triclosan. Além disso, o sensor discutido também mostrou-se adequado na análise de triclosan em amostras reais por meio de testes realizados com porções comerciais de hidratante corporal e de creme dental.

CAPÍTULO 6

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARD, A. J.; FAULKER, L. R. **Electrochemical Methods**. 2. ed. New York: Wiley, 2001.

BOYLE, A.; GENIÈS, E. M.; LAPKOWSKI, M. 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 Metals**, v. 28, p. 769-774, 1989.

BROWN; LEMAY; BURSTEN. **Química - A Ciência Central**. 9. ed.: Pearson Education, 2005.

CHU, S.; METCALFE, C. D. Simultaneous determination of triclocarban and triclosan in municipal biosolids by liquid chromatography tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, 1164, n. 1, 2007. 212.

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

FARIASA, S. L.; RIOS, R. M.; OLIVEIRA, E. C. Avaliação metrológica da curva analítica para determinação do teor de enxofre em baixíssimas concentrações em óleo diesel S-10. **Química Nova**, 38, 2015.

GAO, R. *et al.* Synthesis and evaluation of molecularly imprinted core-shell carbon nanotubes for the determination of triclosan in environmental water samples. **Journal of Chromatography A**, 2010.

IUPAC. **Gold Book**. 2016.

LI, S. **Molecularly imprinted sensors**: Elsevier, 2012.

LIU, Y.; SONG, Q. J.; WANG, L. Development and characterization of an amperometric sensor for triclosan detection based on electropolymerized molecularly imprinted polymer. **Microchemical Journal**, 91, n. 2, 2009. 222-226.

LUO, J. *et al.* Synthesis of hydrophilic and conductive molecularly imprinted polyaniline particles for the sensitive and selective protein detection. **Biosensors and Bioelectronics**, 15 August 2017. 39-46.

MOYO; FLORENCE; OKONKWO. Improved electro-oxidation of triclosan at nano-zinc-oxide-multiwalled carbon nanotube modified glassy carbon electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, 209, n. 1, 2015. 898-905.

NETO, J. D. 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**, 1 March 2011. 220–225.

OLWILL, A. *et al.* The use of molecularly imprinted sol–gels in pharmaceutical separations. **Biosensors and Bioelectronics**, 2004. 1045–1050.

RASMUSSEN, H. T. Determination of triclosan in human dental plaque by gas chromatography with atomic emission detection. **Journal of Separation Science**, 19, n. 1, 1996. 359-361.

ROSATTO, S. S. *et al.* Biossensores amperométricos para determinação de compostos fenólicos em amostras de interesse ambiental. **Química Nova**, 24, 2001.

SANTOS, W. D. J. R. *et al.* Novel electrochemical sensor for the selective recognition of chlorogenic acid. **Analytica Chimica Acta**, 695, 2011. 44-50.

SHI, R.; DENG, Y. The development of research in molecular imprinting technique. **Progress In Chemistry**, 2002.

SKOOG, D. **Fundamentos de Química Analítica**. Tradução da 8ª. ed.: Editora Thomson, 2006.

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

XIE, L. W. G. G. Z. Molecular Imprinting at walls of silica nanotubes for TNT recognition, p. 437, 2008.

YOLA, M. L. *et al.* Sensitive and selective determination of aqueous triclosan based on gold nanoparticles on polyoxometalate/reduced graphene oxide nanohybrid. **RSC Advances**, 2015.

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

ZHANG *et al.* Novel layer-by-layer assembly molecularly imprinted sol–gel sensor for selective recognition of clindamycin based on Au electrode decorated by multi-wall carbon nanotube. **Journal of Colloid and Interface Science**, 344, 2010.