



UNIVERSIDADE FEDERAL DO TOCANTINS
CAMPUS UNIVERSITARIO DE GURUPI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

HELTONEY ANTONIO RODRIGUES DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO PARA BISFENOL A
UTILIZANDO NANOESFERAS DE SÍLICA CARREGADAS COM NANOPARTÍCULAS
DE OURO

GURUPI-TOCANTINS

2019

HELTONEYANTONIO RODRIGUES DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO PARA BISFENOL A
UTILIZANDO NANOESFERAS DE SÍLICA CARREGADAS COM NANOPARTÍCULAS
DE OURO

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Química como requisito
parcial à obtenção do grau de Mestre em
Química.

GURUPI-TOCANTINS

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do Tocantins

S586d Silva, Helttoney Antonio Rodrigues da.

Desenvolvimento de sensor eletroquímico para Bisfenol A utilizando nanoesferas de sílica carregadas com nanopartículas de ouro. / Helttoney Antonio Rodrigues da Silva. – Gurupi, TO, 2019.

70 f.

Dissertação (Mestrado Acadêmico) - Universidade Federal do Tocantins – Câmpus Universitário de Gurupi - Curso de Pós-Graduação (Mestrado) em Química, 2019.

Orientador: Lucas Samuel Soares Santos

1. Eletrodo modificado e Sensor Eletroquímico. 2. Nanomateriais. 3. Disruptor endócrinos. 4. Nanoesferas de sílica. I. Título

CDD 540

TODOS OS DIREITOS RESERVADOS – A reprodução total ou parcial, de qualquer forma ou por qualquer meio deste documento é autorizado desde que citada a fonte. A violação dos direitos do autor (Lei nº 9.610/98) é crime estabelecido pelo artigo 184 do Código Penal.

Elaborado pelo sistema de geração automática de ficha catalográfica da UFT com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

HELTONEY ANTONIO RODRIGUES DA SILVA

DESENVOLVIMENTO DE SENSOR ELETROQUÍMICO PARA BISFENOL A
UTILIZANDO NANOESFERAS DE SÍLICA CARREGADAS COM NANOPARTÍCULAS
DE OURO

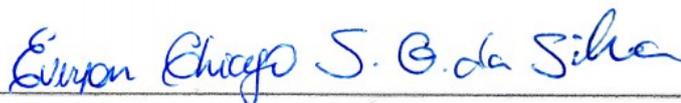
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química foi avaliada para obtenção do título de Mestre em 03 de abril de 2019 e APROVADO em sua forma final pelo Orientador e pela Banca examinadora.

Data de Aprovação: 03 / 04 / 2019.

Banca Examinadora:



Prof. Dr. Lucas Samuel Soares dos Santos – Orientador, UFT



Prof. Dr. Everson Thiago Santos Gerônimo da Silva – Examinador, UFPI



Prof.ª Dra. Gleice Lorena Gonçalves Tavares Botelho – Examinadora, UFT

Dedico aos meus pais, irmãos, sobrinho e
minha querida avó Luiza Rodrigues Pereira
(*in memória*).

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus por me dar força, paciência e determinação durante os momentos mais difíceis nesta caminhada. A Nossa Senhora de Nazaré por sua intercessão.

Meus pais, Antonio Luis e Terezinha, pelos ensinamentos e direcionamentos valiosos, incentivo diário e por jamais desistirem de mim, por suas orações e todo amor dado, pois são o meu alicerce e modelo de amor, humildade e generosidade.

Aos meus irmãos, Helton e Heltony, pelo incentivo e companheirismo de sempre, que nos fortaleceu para passarmos por toda tribulação enfrentada neste período. Ao meu sobrinho Henzo, por nos alegrar nos momentos de dificuldade e que pensamos em desistir.

Ao Prof. Dr. Lucas Samuel, pela paciência, pelos ensinamentos compartilhados e por ser um Amigo Fiel, por todo apoio e incentivo dado nos momentos mais difíceis vividos durante a caminhada do mestrado.

Aos amigos/irmãos Karol Borges, Dona Delbeti (segunda mãe), Marcus Vinicius e família, Carlessandro e família, Igor Santos, Vanessa Mattje, Ana Paula, Layane, Regina, Roberto, Hellen, Luana, Argemiro, Keleen Moraes e família, Guilherme Nunes e Mayra Fonseca aos meus irmãos dos Grupos de Oração: Kairós e Rainha da Paz, por ser esta família que sempre nos acolhe e nos afaga, e a todos que ao longo do caminho nos incentivaram, apoiaram e nos fortaleceram diariamente.

Ao meu grupo de pesquisa GEMat – Grupo de Estudos de Materiais, pelos momentos vividos no laboratório, conselhos, dicas, risadas e momentos de nervosismo. Aos técnicos de laboratórios que sempre estiveram à disposição para nos ajudar e colaborar em nossos experimentos. Muito obrigado.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Tocantins por fornecer a formação de profissionais em nível de mestrado.

A CAPES pelo apoio financeiro.

À colega Anna Karla por junto a Unicamp permitir realizar as análises de UV-Vis de Sólidos, DRX.

Ao CNPEM por permitir realizar as análises de MET.

À UPFI por permitir realizar as análises de IV-TF e MEV. Aos professores Prof. Dr. José Ribeiro e a Prof. Dr. Carla Verônica por permitir a realização das análises de caracterização eletroquímica.

A todos os outros que aqui não foram citados mais contribuíram nesta jornada.

A todos, meus mais sinceros agradecimentos e orações. Deus os Abençoe sempre.

RESUMO

A crescente preocupação com os compostos químicos classificados como disruptores endócrinos tem despertado atenção cada vez maior no meio científico. Esses compostos atuam ou interagem quando absorvidos pelo organismo, alterando o sistema endócrino animal, ocasionando a substituição ou bloqueio das ações dos hormônios naturais em organismos vivos, alterando e prejudicando o funcionamento regular, como crescimento, metabolismo e reprodução. Devido a sua ampla distribuição e os diversos efeitos potencialmente nocivos atribuídos aos pesticidas, herbicidas, fungicidas, uma diversidade de medicamentos e outros produtos químicos industriais, como o Bisfenol A (BFA), há necessidade de se identificar, quantificar e inativar estas espécies nas mais diversas matrizes nas quais são encontradas. Por apresentarem atividade fisiológica ativa em baixas concentrações (ng L^{-1}) há necessidade de se detectar e quantificar tais espécies nesta faixa de concentração. Desta forma, o uso de sensores eletroquímico tem sido cada vez mais explorado como técnica alternativa às técnicas convencionais de identificação e quantificação, em função de seu baixo custo, operação *in loco* e possibilidade de modificação dos eletrodos de trabalho, proporcionando maiores aplicações. O desenvolvimento de novos materiais usando nanoesferas de sílica como suporte para nanopartículas de ouro tem sido uma alternativa na fabricação de eletrodos modificados, por apresentarem propriedades diferenciadas como alta área superficial, diversidade de estrutura com porosidades diferentes e alta reatividade têm tido uma variedade de aplicações. Os materiais sintetizados foram caracterizados por Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Observou-se que todos os materiais apresentaram bandas características de sílica no IV-TF e tamanho de nanoesferas semelhantes para a SiO_2 e AuSiO_2300 , em 60,4 e 60,1 nm, respectivamente. Uma redução no tamanho das esferas foi observado no material AuSiO_2700 (54,1 nm), o que pode ser em decorrência do tratamento térmico empregado. A incorporação do metal na superfície dos materiais foi realizada através do método de deposição por precipitação usando uréia e HAuCl_4 como precursor metálico. Os materiais foram caracterizados por Espectroscopia Eletrônica na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Difractometria de Raios X (DRX). Observou-se a formação de bandas de absorção características de nanopartículas esféricas de ouro em 523 e 528 nm. Observou-se nas imagens de MET a presença de nanoesferas ocas de sílica. O diâmetro das nanopartículas de ouro para os materiais foram calculado utilizando dados obtidos por DRX e aplicando a equação de Scherrer. Obteve-se valores de 25 e 27 nm, para os materiais AuSiO_2300 e

AuSiO₂700, respectivamente. Os materiais foram caracterizados por técnicas eletroquímicas. O eletrodo modificado com AuSiO₂700/QTS foi aplicado como sensor eletroquímico para Bisfenol A, apresentando um potencial de oxidação em 0,842 V e maior corrente de pico entre os materiais testados. O eletrodo AuSiO₂700/QTS exibiu uma resposta linear para detecção de Bisfenol A na faixa de 1 a 1000 nmol L⁻¹, com limite de detecção de 1,0 nmol L⁻¹. Assim, o eletrodo modificado com AuSiO₂700/QTS apresentou-se como uma alternativa promissora de sensor eletroquímico na detecção de Bisfenol A.

Palavras-chave: eletrodo modificado, nanomateriais, disruptor endócrinos, nanoesferas de sílica, sensor eletroquímico.

ABSTRACT

The growing concern with chemical compounds classified as endocrine disruptors has awakened increasing attention in the scientific environment. Those compounds act or interact when absorbed by the body by altering the animal endocrine system, causing the replacement or blocking of natural hormone actions in living organisms, altering and impairing normal functioning, such as growth, metabolism and reproduction. Because of their wide distribution and the various potentially harmful effects attributed to pesticides, herbicides, fungicides, a diversity of drugs and other industrial chemicals, such as Bisphenol A (BFA), there is a need to identify, quantify and inactivate these species in the most several matrices in which they are found. Because they present active physiological activity at low concentrations (ng L^{-1}), it is necessary to detect and quantify these species in this concentration range. In this way, the use of electrochemical sensors has been increasingly exploited as an alternative technique to the conventional techniques of identification and quantification, due to its low cost, *in loco* operation and possibility of modification of the working electrodes, providing greater applications. The development of new materials using silica nanospheres as a support for gold nanoparticles has been an alternative in the manufacture of modified electrodes because they have different properties such as high surface area, structure diversity with different porosities and high reactivity have had a variety of applications. The synthesized materials were characterized by Infrared Spectroscopy with Fourier transform (IV-TF) and Scanning Electron Microscopy (SEM). It was observed that all materials presented silica bands in the IV-TF and size of nanospheres similar to SiO_2 and AuSiO_2300 , at 60.4 and 60.1 nm, respectively. A reduction in bead size was observed in AuSiO_2700 material (54.1 nm), which may be due to the heat treatment employed. Incorporation of the metal on the surface of the materials was performed by the precipitation deposition method using urea and HauCl_4 as the metal precursor. The materials were characterized by Electronic Spectroscopy in the Visible Ultraviolet (UV-Vis) region, Electronic Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray Diffraction (XRD). The formation of absorption bands characteristic of gold spherical nanoparticles at 523 and 528 nm was observed. The presence of hollow silica nanospheres was observed in the TEM images. The diameter of the gold nanoparticles for the materials was calculated using data obtained by XRD and applying the Scherrer equation. Values of 25 and 27 nm were obtained for the materials AuSiO_2300 and AuSiO_2700 , respectively. The materials were characterized by electrochemical techniques. The electrode modified with $\text{AuSiO}_2700/\text{QTS}$ was applied as an electrochemical sensor for Bisphenol A, presenting an

oxidation potential of 0.842 V and higher peak current among the tested materials. The AuSiO₂700/QTS electrode showed a linear response for detection of Bisphenol A in the range of 1 to 1000 nmol L⁻¹, with a detection limit of 1.0 nmol L⁻¹. Thus, the electrode modified with AuSiO₂700/QTS was presented as a promising alternative of electrochemical sensor in the detection of Bisphenol A.

Keywords: modified electrode, nanomaterials, endocrine disruptor, silica nanospheres, electrochemical sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação estrutural de sílicas mesoporosas das famílias M41S e SBA: (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50, (d) SBA-15 e (e) SBA-16. Adaptado de Torres-Salas et al., 2011; Uchôa, 2011.....	20
Figura 2: Representações dos sítios ativos da sílica: grupos (a) silanol vicinal ou livre, (b), silanol germinal e (c) siloxano. Adaptado de Reis, 2011.	21
Figura 3: Estrutura química do Bisfenol A	27
Figura 4: Esquema da reação de obtenção do Bisfenol A, rota sintética. Adaptada de Navas e Murata, 2015.....	27
Figura 5: Estruturas: (a) Bisfenol A, (b) Estradiol, (c) Dietilestilbestrol e (d) Tamoxifeno. Adaptado de Goloubkova e Spritzer, 2000.....	28
Figura 6: Representação esquemática da síntese da matriz de SiO ₂	34
Figura 7: Representação esquemática da formação de nanopartículas de ouro.	35
Figura 8: Representação esquemática do eletrodo de platina: fio de cobre (a), tubo de vidro (b) e disco de platina (c).	38
Figura 9: Estrutura química do Pluronic© P123.	39
Figura 10: Micrografia de MEV (a) e respectivo histograma de diâmetro das nanoesferas (b) do material SiO ₂	39
Figura 11: Etapas da reação de formação de nanopartículas de ouro: (a) Solução aquosa inicial (SiO ₂ , Uréia e HAuCl ₄); (b) Início da reação em T = 90 °C; (c) 1h de reação; (d) 2h de reação; (e) 3h de reação; (f) Após 4h de reação; (g) Antes da centrifugação; (h) Após centrifugação; (i) Solução de HAuCl ₄ 0,012 mol L ⁻¹ e sobrenadante obtido após reação; (j) sólido após secagem a 50 °C/12h.	40
Figura 12: Espectro eletrônico das soluções antes da reação e após a formação das nanopartículas de ouro, e de uma solução de uréia.	41
Figura 13: Espectro eletrônico obtido por reflectância difusa: (a) SiO ₂ , (b) AuSiO ₂ 300 e (c) AuSiO ₂ 700.....	42
Figura 14: Espectros de IV-TF: (a) SiO ₂ , (b) AuSiO ₂ 300 e (c) AuSiO ₂ 700.....	43
Figura 15: Micrografias de MEV (a) e respectivo histograma de diâmetro das nanoesferas (b) do material AuSiO ₂ 300.....	45

Figura 16: Micrografias de MEV (a) e respectivo histograma de diâmetro das nanoesferas (b) do material AuSiO ₂ 700.....	45
Figura 17: Imagem obtida por MET (a) e (b) do material AuSiO ₂ 300.....	46
Figura 18: Imagem obtida por MET (a) e (b) do material AuSiO ₂ 700.....	46
Figura 19: Difratoograma dos materiais (a) AuSiO ₂ 300 e (b) AuSiO ₂ 700.....	47
Figura 20: Voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais (-) Puro/Pt, (--) AuSiO ₂ 300/QTS/Pt e (---) AuSiO ₂ 700/QTS/Pt em solução de K ₃ [Fe(CN) ₆] 1,0 mmol L ⁻¹ , Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e v = 40 mVs ⁻¹	49
Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos em velocidades de varreduras entre 10 e 70 mVs ⁻¹ , com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais para todos os eletrodos, em solução de K ₃ [Fe(CN) ₆] 1,0 mmol L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	51
Figura 22: Voltamogramas cíclicos dos materiais na presença e ausência de BFA: (a): (-) Branco (0,5 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄), (--) Pt/QTS, (---)Pt/SiO ₂ ; (b): (-) Branco (0,5 mol L ⁻¹ de Na ₂ SO ₄), (--) Pt, (---) AuSiO ₂ 300/QTS/Pt, (----) AuSiO ₂ 700/QTS/Pt, em solução de BFA 1x10 ⁻⁵ molL ⁻¹ (Na ₂ SO ₄ 0,5 molL ⁻¹), pH 9,5, e v = 50mV.	52
Figura 23: Estudo da variação da concentração de Na ₂ SO ₄ em BFA 1x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ : (a) branco em 0,01 mol L ⁻¹ ; (b) 0,01 mol L ⁻¹ ; (c) 0,05 mol L ⁻¹ ; (d) 0,10 mol L ⁻¹ ; (e) 0,25 mol L ⁻¹ e (f) 0,50 mol L ⁻¹	54
Figura 24: (a) e voltamograma cíclico do comportamento eletroquímico do BFA 1x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹) em diferentes valores de pH: 3,5; 5,5; 7,5; 9,5 e 11, v = 50mV Gráficos da variação da corrente de pico e potencial de oxidação em função do pH para o eletrodo AuSiO ₂ 700/QTS; (b) Gráficos da variação da corrente de pico e potencial de oxidação em função do pH para o eletrodo AuSiO ₂ 700/QTS.	55
Figura 25: Voltamograma cíclico da variação da velocidade de varredura para o eletrodo AuSiO ₂ 700/QTS: (a) VC da velocidade de varredura e (b) gráfico de i _{pa} em função de v ^{1/2} , na presença de BFA 1x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹ (Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹), pH 9,5.....	56
Figura 26: Reação de oxidação do Bisfenol A.....	57
Figura 27: (a) Voltamograma de pulso diferencial em diferentes concentrações de BFA para o eletrodo AuSiO ₂ 700/QTS: (a) branco, (b) 0,001; (c) 0,005; (d) 0,010; (e) 0,040; (f) 0,080; (g) 0,200; (h) 0,500; (i) 0,800 e (j)1,000 μmol L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ como eletrólito suporte e pH= 9,5. (b) Curva analítica para BFA (n = 3).	58

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Características dos reagentes utilizados.....	33
TABELA 2: Grupos funcionais e número de onda de onda (cm^{-1}) das bandas observadas nos espectros de IV-TF.	43
TABELA 3: Diâmetro médio das nanoesferas dos materiais.	45
TABELA 4: Tamanho de cristalito calculado pela Equação de Scherrer.	48
TABELA 5: Valores das correntes de pico anódico e catódico para os materiais em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$	50
TABELA 6: Comparação entre os parâmetros do sensor proposto e outros métodos eletroanalíticos descritos na literatura para detecção de BFA.	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
M41S	Mobil 41 Synthesis
MCM	Mobil Composition of Matter
SBA	Santa Barbara Amorphous
RPS	Ressonância de Plasmons de Superfície
HAuCl ₄	Ácido Tetracloroáurico
SiO ₂	Dióxido de Silício (nanoesferas de sílica)
EPA	Environmental Protection Agency
PCBs	Policlorados
PPBs	Polibromados
BFA	Bisfenol A
DDT	Diclorodifeniltricloroetano
OMS	Organização Mundial de Saúde
E ₂	Estradiol
EFSA	European Food Safety Authority
ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
RDC	Resolução da Diretoria Colegiada
CG-MS	Cromatografia Gasosa Acoplada à Espectrometria de Massas
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
N-GS	Folhas de Grafeno dopado com Nitrogênio
VC	Voltametria Cíclica
AMP	Amperometria
GCE	Eletrodo de Carbono Vítreo
UV-Vis	Espectroscopia Eletrônica na região Ultravioleta Visível
VPD	Voltametria de Pulso Diferencial
AuPdNPs/GNs	Nanopartículas de Grafeno carregadas com nanopartículas Ouro e Paládio
TEOS	Tetraetilortossilicatos
CO(NH ₂)	Uréia
K ₃ [Fe(CN) ₆]	Hexacianoferrato (III) de Potássio
EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	Poli-(óxido etileno)-poli-(óxido propileno)-poli-(óxido etileno),

	Pluronic [®] P123
AuSiO ₂ 300	Nanopartículas de ouro tratadas a 300 °C
AuSiO ₂ 700	Nanopartículas de ouro tratadas a 700 °C
IV-TF	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
LME/LNN/Nano/ CNPEM	Laboratório de Microscopia Eletrônica, Laboratório Nacional de Nanotecnologia, Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
DRX	Difratometria de Raios X
Ag/AgCl	Eletrodo de Prata Cloreto de Prata
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standard
LMAPD	Largura a meia altura do pico de difração
Pt	Platina
QTS	Quitosana
ΔE_p	Varição do potencial de pico
i_{pc}	Corrente de pico catódico
i_{pa}	Corrente de pico anódico
$v^{1/2}$	Raiz quadrada da velocidade de varredura
E_{pa}	Potencial de oxidação anódico
E_{pc}	Potencial de oxidação catódico
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
1.1 Sílicas Mesoporosas	19
1.1.1 Nanoesferas de sílica	22
1.2 Nanopartículas metálicas	22
1.2.1 Método deposição por precipitação com uréia	24
1.2.2 Uso de nanopartículas em sensores eletroquímicos	24
1.3 Disruptores endócrinos.....	26
1.3.1 Bisfenol A	27
2. OBJETIVOS	32
2.1 Objetivo Geral.....	32
2.2 Objetivos Específicos	32
3. PARTE EXPERIMENTAL	33
3.1 Reagentes utilizados.....	33
3.2 Síntese das nanoesferas de sílica (SiO₂)	34
3.3 Síntese de nanopartículas de ouro	35
3.4 Caracterização dos materiais.....	36
3.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)	36
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	36
3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	36
3.4.5 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis	36
3.4.6 Difractometria de Raios X (DRX)	37
3.5 Caracterização Eletroquímica	37
3.5.1 Preparo dos eletrodos de trabalho.....	37
3.5.2 Medidas eletroquímicas e avaliação do sensor	38
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	38

4.1 Síntese dos materiais.....	38
4.2 Síntese de nanopartículas de ouro	40
4.3 Caracterização eletroquímica dos materiais	48
4.3.1 Estudo da determinação eletroquímica do Bisfenol A (BFA)	52
4.3.2 Concentração de eletrólito e influência do pH.....	54
4.3.3 Variação da Velocidade de Varredura.....	56
4.3.4 Desempenho Analítico.....	57
5. CONCLUSÃO	60
6. Referência Bibliográfica.....	61

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos têm sido crescente a preocupação com os compostos químicos classificados como disruptores endócrinos, que são aqueles compostos químicos que atuam ou interagem com o organismo ao serem absorvidos alterando o sistema endócrino animal. Tais compostos atuam na substituição ou bloqueio das ações dos hormônios naturais em organismos vivos, alterando e prejudicando o funcionamento regular, como crescimento, metabolismo e reprodução (Mnif *et al.*, 2011; Schug *et al.*, 2011; Yang, O. *et al.*, 2015). Devido a sua ampla distribuição e os diversos efeitos potencialmente nocivos atribuídos aos pesticidas, herbicidas, fungicidas, uma diversidade de medicamentos e outros produtos químicos industriais, como o Bisfenol A (BFA), ambos classificados como disruptor endócrino, despertaram atenção da comunidade científica (Caserta *et al.*, 2008; Yu *et al.*, 2015).

Assim, a quantificação em diversas matrizes, torna-se essencial para a avaliação de seu potencial impacto para o meio. Há uma diversidade desses compostos que têm sido encontrados em várias matrizes ocupacional (trabalhadores de indústrias de sínteses de BFA, PVC, policarbonatos), ambiental (águas superficiais, subterrâneas, residuais, e dos solos) e alimentar devido à exposição dos alimentos aos compostos presentes nas embalagens de conservação, através da migração, devido a processos de polimerização incompletos ou processos físicos e químicos (Bernardo, Navas e Murata, 2015; Teeguarden e Hanson-Drury, 2013).

O grande problema está na dificuldade de remoção por completo dessa classe de contaminante, os poluentes orgânicos persistentes, presentes no meio ambiente, já que são fisiologicamente ativos em baixas concentrações (ng L^{-1}) e apresentam uma alta complexidade de amostras, quando se trata dos métodos de tratamentos convencionais. Desta forma, métodos alternativos de degradação têm sido explorados e desenvolvidos, como os Processos Oxidativos Avançados (POA), além do desenvolvimento de sensores eletroquímicos modificados com diversas matrizes para a identificação e quantificação dessas espécies (Beserra *et al.*, 2012; Bhatnagar e Anastopoulos, 2017; Rochester, 2013).

O uso de sólidos inorgânicos nas mais diversas áreas da ciência tem crescido em função de suas propriedades, como alta área superficial, diversidade de estrutura com porosidades diferentes e alta reatividade. A possibilidade de sintetizar, modificar e manipular matrizes inorgânicas resultou em materiais com propriedades físico-químicas diferenciadas, ampliando as suas aplicações (Srivastava, Choi e Ryoo, 2006; T. Gibson, 2014; Wu *et al.*,

2013). Desta forma, quando se trata de materiais em nanoescala, suas aplicações têm sofrido uma expansão significativa, pois englobam diversas aplicações como adsorção (Vathiyam *et al.*, 2011; Xu *et al.*, 2014; Yin *et al.*, 2017), catálise (Gutiérrez, Hamoudi e Belkacemi, 2011; Li *et al.*, 2004; Sunil Sekhar e Vinod, 2016; Wu *et al.*, 2013), imobilização de biomoléculas (Fan *et al.*, 2003; Itoh *et al.*, 2012), liberação de fármacos (Hu *et al.*, 2017; Slowing *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2015; Zhu *et al.*, 2005), encapsulamento de moléculas (Janatova *et al.*, 2015; Ribes *et al.*, 2017; Ruiz-Rico *et al.*, 2016), células solares (Lee *et al.*, 2016; Zhang *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2016) [8], e sensores (Hou *et al.*, 2014; Ragavan, Rastogi e Thakur, 2013; Yin, Cui, *et al.*, 2010).

Os nanomateriais a base de sílicas, apresentam características interessantes que justificam seu grande uso. Como, matriz relativamente inerte e que pode assumir diversas estruturas com porosidade diferentes e alta área superficial. Além disso, é possível modificar sua superfície, através da incorporação de substâncias ou moléculas, ampliando ainda mais as suas aplicações (Fan *et al.*, 2003; Gutiérrez, Hamoudi e Belkacemi, 2011; Ragavan, Rastogi e Thakur, 2013; Zhao *et al.*, 2016).

1.1 Sílicas Mesoporosas

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*), os sólidos podem ser classificados de acordo com o tamanho dos poros, sendo definida em: microporos (poros < 2 nm), mesoporos (poros de 2 a 50 nm) e macroporos (poros > 50 nm). Os materiais porosos podem ser encontrados com diferentes morfologias e ordenamento de poros.

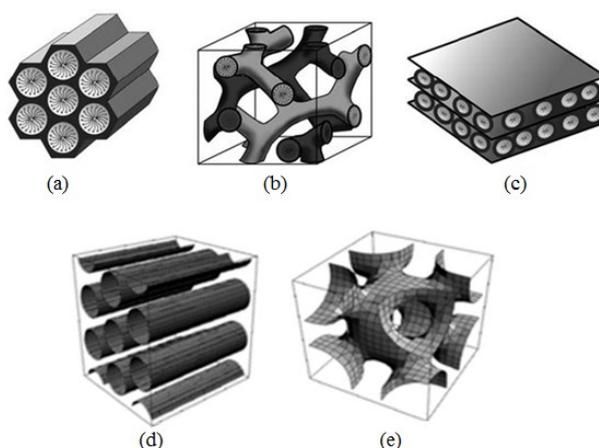
As argilas pilarizadas foram os primeiros materiais mesoporosos a serem estudados. Porém, seus poros retangulares não estavam totalmente disponíveis, o que dificultava a entrada de espécies químicas no interior de seus poros (Freire, Pessoa e Kubota, 2003). Outro fator negativo dessas estruturas estava relacionado à distribuição do tamanho de poros, pois apresentavam poros grande com um arranjo desordenado, já que não haviam estudos de estruturas direcionadoras na formação desses materiais. Posteriormente, os direcionadores iônicos e não iônicos foram responsáveis por esta organização de poros na estrutura (Rosseto, Santos e Galembeck, 2006).

Em meados de 1992, foi realizado o primeiro experimento com sílica porosa ordenada denominada de M41S – *Mobil 41 Synthesis*. A partir deste, muitos pesquisadores passaram a se dedicar em modificar a superfície interna dos poros desses materiais (Freire, Pessoa e

Kubota, 2003; Sun, Liu e Zhou, 2015). O desenvolvimento das rotas de síntese e o conhecimento de novas técnicas de caracterização ampliou a compreensão desses sólidos. O principal diferencial destes novos compostos é que eles apresentam uma alta área superficial, sendo, com isso, mais eficientes que os materiais convencionais (Jr, Santos e Nogueira, 2012).

Os materiais da classe M41S são classificados conforme a organização dos poros na estrutura, o diferencial destes materiais foi o uso de surfactantes como direcionador estrutural, o que permitiu o controle do tamanho e organização dos poros. Cada arranjo é classificado com o nome MCM-n (*Mobil Composition of Matter*), seguido do número de referência da estrutura (Slowing *et al.*, 2008; Sun, Liu e Zhou, 2015). Por exemplo, MCM-41, MCM-48 e MCM-50, três estruturas distintas na qual diferem quanto a sua estrutura, estas apresentam um arranjo hexagonal, cúbico e lamelar, respectivamente, conforme Figura 1. O pH do meio de síntese é fundamental pois resulta em diferentes tipos de materiais sintetizados. Materiais pertencentes à famílias M41S são sintetizados em meio alcalino, já os materiais classificados como SBA (*Santa Barbara Amorphous*), são sintetizados em meio ácido (Sun, Liu e Zhou, 2015).

Figura 1: Representação estrutural de sílicas mesoporosas das famílias M41S e SBA: (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50, (d) SBA-15 e (e) SBA-16. Adaptado de Torres-Salas *et al.*, 2011; Uchôa, 2011.

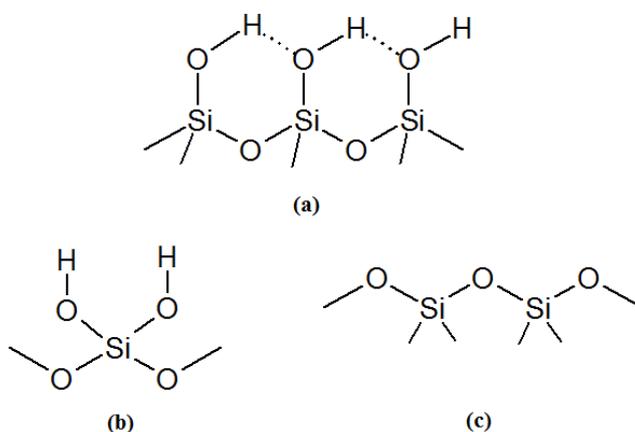


Os materiais como os da família SBA foram desenvolvidos por pesquisadores da Universidade da Califórnia, seu nome faz referência à cidade Santa Barbara. Além de utilizar o meio ácido na síntese deste material, a utilização de copolímeros em bloco triplo como direcionador de estrutura, proporciona um aumento de diâmetro e um ordenamento da estrutura porosa, proporcionando maior área superficial e estabilidade à rede inorgânica (Li *et*

al., 2004; Uchôa, 2011; Yin *et al.*, 2017). Tais direcionadores apresentam semelhanças no uso e na estrutura química dos surfactantes o que favorece a formação de estruturas semelhantes, mesmo com rotas de sínteses distintas, porém diferem dos materiais M41S, por exemplo, SBA-15 e MCM-41 apresentam estruturas hexagonais, SBA-16 e MCM-48 possuem estruturas cúbicas, conforme Figura 1.

As estruturas suportadas em sílicas tem ganhado ênfase devido a características importantes, como, estabilidade térmica, química e resistência mecânica, além de boa reatividade superficial em função dos sítios ativos distribuídos na superfície dos materiais (Freire, Pessoa e Kubota, 2003; Torres-Salas *et al.*, 2011). Tal característica é condicionada pela presença dos grupos siloxanos (Si-O-Si) e grupos silanóis (Si-OH). Este último favorecem a reatividade química na superfície por apresentar um caráter fracamente ácido com pK_a de aproximadamente 7. Os grupos silanóis podem ser classificados como: livres, vicinais e germinais (Reis, 2011; Sun, Liu e Zhou, 2015), como apresentado na Figura 2.

Figura 2: Representações dos sítios ativos da sílica: grupos (a) silanol vicinal ou livre, (b), silanol germinal e (c) siloxano. Adaptado de Reis, 2011.



As sílicas mesoporosas são um tipo de material para aplicação nas áreas ocupadas pelas peneiras moleculares. Para criar sítios ativos para catálise, adsorção seletiva e separação, as sílicas mesoporosas podem ser funcionalizadas através da incorporação de átomos, ligantes orgânicos ou nanoestruturas em sua superfície, podendo resultar em materiais multifuncionais (Jr, Santos e Nogueira, 2012; Moraes, 2010; Reis, 2011).

Os materiais mesoporosos ordenados possuem características bastante atrativas, e se funcionalizados podem ser utilizados como adsorventes, além da incorporação de íons metálicos o que tem gerado um considerável e crescente interesse por pesquisas envolvendo

esses materiais nanoestruturados (Freire, Pessoa e Kubota, 2003; Jr, Santos e Nogueira, 2012; Nascimento e Angnes, 1998).

1.1.1 Nanoesferas de sílica

Os nanomateriais têm apresentado uma ampla aplicação nos diversos métodos analíticos e o uso das nanopartículas com diferentes propriedades vem ganhando cada vez mais espaço neste seguimento (Slowing *et al.*, 2008). Devido ao seu tamanho reduzido (1 – 100nm), as nanopartículas apresentam propriedades químicas e físicas que diferem dos materiais em escala macroscópica. Essa característica favorece a aplicação destes materiais em diferentes áreas como, dispositivos eletrônicos (Lee *et al.*, 2016; Slowing *et al.*, 2007), sensores (Gupta *et al.*, 2017; Luo *et al.*, 2006) e biosensores (Cao *et al.*, 2009; R. Castillo, Baeza e Vallet-Regí, 2017).

As nanoesferas de sílica são estruturas que podem apresentar elevada monodispersidade e área superficial (Slowing *et al.*, 2008). Sua morfologia esta diretamente relacionada às condições de síntese empregada. Porém, a polidispersão e a natureza amorfa da sílica ainda são o desafio para o entendimento e controle desta síntese (Bharathi, Nogami e Ikeda, 2001). Sua estabilidade, versatilidade química e biocompatibilidade, permite seu uso no armazenamento e liberação controlada de fármacos, dentre outras aplicações. (Bharathi, Nogami e Ikeda, 2001; Mekaru, Lu e Tamanoi, 2015; Slowing *et al.*, 2008).

1.2 Nanopartículas metálicas

A diversidade de tamanho e composição das nanopartículas justifica sua aplicação na eletroanálise. As nanopartículas metálicas por apresentarem propriedades eletrocatalíticas diferenciadas, destacam-se em sistemas eletroanalíticos. Desta forma, as nanopartículas podem ser empregadas como sítios ativos para a transferência de elétrons nas reações eletroquímicas. Outras funções que podem ser desempenhadas pelas nanopartículas são: imobilização de biomoléculas, aumento da transferência de elétrons, marcação de biomoléculas e atuação como reagente (Cao *et al.*, 2009; Gupta *et al.*, 2017; Jung Kim *et al.*, 2011).

As nanopartículas de metais exibem propriedades físico-químicas únicas, devido ao seu pequeno tamanho e grande área superficial específica, além de apresentarem propriedades

ópticas, elétricas e magnéticas que diferem drasticamente das propriedades do material em escala macroscópica (Menezes, de *et al.*, 2012). Para escalas muito pequenas (nanométrica), a proporção de átomos na superfície é bem maior, quando comparada com o número de átomos no interior do material. Desta forma, a porcentagem de átomos na superfície do material se torna significativa (Fattori *et al.*, 2012). Com isso, ocorre uma maior contribuição dos átomos da superfície, e a energia superficial contribui significativamente para a energia total do sistema. Isso provoca uma mudança nas propriedades do material (Fattori *et al.*, 2012; Santos, 2015).

O controle dos parâmetros como forma, tamanho, composição e dispersão das partículas determina as suas propriedades ópticas, elétricas, magnéticas e químicas das nanopartículas, melhorando o desempenho desses materiais nas possíveis aplicações (Coura *et al.*, 2018; Jr, Santos e Nogueira, 2012).

Nanopartículas de metais nobres, como ouro e prata são bastante estudadas. Isso porque estes metais apresentam maior resistência à oxidação e propriedades especiais. A mudança de cor desses metais em nanoescala é um fenômeno que desperta grande interesse. Esta mudança nas propriedades espectroscópicas ocorre por conta do efeito de ressonância de plasmons de superfície (RPS) (Marakatti e Peter, 2016).

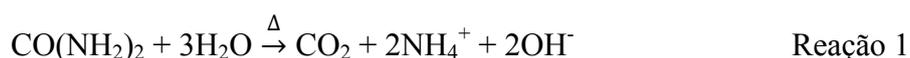
Este fenômeno ocorre em nanopartículas com elétrons livres de condução em sua superfície, como é o caso das nanopartículas de ouro. Quando submetidos à radiação eletromagnética os elétrons de condução do metal sofrem uma oscilação coletiva, polarizando as cargas em um lado contrário ao campo elétrico, como compensação cria-se por indução um dipolo elétrico na nanopartícula. O dipolo induzido promove o surgimento de um campo elétrico restaurador, com função de restabelecer o equilíbrio perdido provocado pela distorção. A combinação destes dois efeitos gera a ressonância plasmônica, que permite à nanopartícula absorver em um ou mais comprimentos de onda na região do visível, ocasionando a formação de uma ou mais bandas de absorção no espectro eletrônico (Santos *et al.*, 2016; Santos, 2015; Trindade, 2012). A frequência de ressonância do RPS depende de características da nanopartícula como natureza do metal, tamanho, forma, orientação e ambiente dielétrico (Jr, Santos e Nogueira, 2012).

Enquanto o ouro em macroescala apresenta coloração amarela, na forma de nanopartículas pode exibir coloração azul, vermelho ou até violeta, conforme o tamanho de partícula que se apresenta. Nanopartículas de ouro com dimensões entre 2 e 30 nm, apresentam coloração vermelha intenso, em função das transições entre as bandas eletrônicas que acomodam os elétrons superficiais, característico das bandas de plasmons de superfície.

Para nanopartículas maiores, as exibições de cores tendem ao violeta (Oliveira *et al.*, 2011; Santos, 2015; Trindade, 2012).

1.2.1 Método deposição por precipitação com uréia

A formação das nanopartículas de ouro pelo método de deposição por precipitação, usando uréia, refere-se ao fato de ocorrer uma precipitação na forma de hidróxi-cloroaurato (III) na superfície do suporte. O precursor metálico, HAuCl_4 , é adicionado a uma suspensão aquosa do suporte (SiO_2), e em seguida precipitado como um hidróxido (hidróxi-cloroaurato (III)). A literatura descreve que a cinética de reação é lenta quando a uréia atua como base, uma vez que ela não reage à temperatura ambiente (Oliveira, Kiyohara e Rossi, 2010). A hidrólise só ocorre quando a temperatura de trabalho é superior a $60\text{ }^\circ\text{C}$, conforme reação 1:



Como a superfície das nanoesferas é rica em grupos silanóis e siloxanos, logo esta atua como um agente nucleante favorecendo uma maior incorporação do precursor metálico. Um ponto importante desta síntese é manter a agitação, pois permite uma maior área de contato entre o hidróxi-cloroaurato (III) formado e a superfície de apoio. O que favorece uma adição gradual e homogênea dos íons hidróxidos ao suporte, minimizando e/ou impedindo a precipitação do hidróxido metálico na solução e não na superfície de interesse (Wang *et al.*, 2009; Zanella *et al.*, 2002).

1.2.2 Uso de nanopartículas em sensores eletroquímicos

A utilização de nanopartículas no desenvolvimento de novos sensores e biossensores eletroquímicos têm permitido a obtenção de um melhor desempenho analítico. Isso porque, em nanoescala, ocorre um aumento da área de superfície ativa, melhorando a transferência de elétrons, relação sinal/ruído e a sensibilidade (Lima, de *et al.*, 2016; Menezes, de *et al.*, 2012; Ragavan, Rastogi e Thakur, 2013). Estudos utilizando nanopartículas conseguiram realizar a detecção simultânea de espécies que são interferentes quando analisadas utilizando eletrodo de ouro em macro escala.

(Lima, de *et al.*, 2016) relata a determinação eletroanalítica da pendimetalina e do paration etílico por voltametria de redissolução adsortiva e de onda quadrada, utilizando um material de nanopartículas de prata estabilizada com quitosana para modificar um eletrodo de carbono vítreo. Sob condições experimentais otimizadas, a corrente de pico foi encontrada para variar linearmente com a concentração de pendimetalina (70 a 2000 nmol L⁻¹) e com a concentração de paration etílico (40 a 8000 nmol L⁻¹). Limites de detecção de 36 e 40 nmol L⁻¹ foram obtidos para pendimetalina e paration etílico, respectivamente.

(Satyanarayana *et al.*, 2015) descreve a fabricação de um eletrodo modificado composto de nanotubos de carbono multifolha de nanopartículas de ouro (GNP-MWCNT), um sensor eletroquímico rápido e fácil para a detecção de um importante fármaco anticancerígeno, o 5-fluorouracil (5-FU). O composto GNP-MWCNT foi preparado por uma síntese simples na presença de quitosana, que atua como agente redutor e estabilizante. A determinação eletroquímica do eletrodo modificado foi realizada por voltametria cíclica, análise de impedância e voltametria de pulso diferencial. O eletrodo de nanotubo de carbono decorado com nanoAu é eficiente na oxidação eletrocatalítica de 5-FU em uma faixa de concentração de 0,03 a 10 µM com um baixo limite de detecção de 20 nM.

(Su *et al.*, 2017) desenvolveu um sensor eletroquímico para BFA, usando um eletrodo modificado com nanofolhas de grafeno (AuPdNPs/GNs) carregados com nanopartículas de AuPd livres de surfactantes. Devido ao efeito sinérgico de Au e Pd, o AuPdNPs/GNs mostraram alta atividade eletroquímica com picos voltamétricos bem definidos de oxidação do BFA e em um menor potencial de oxidação em comparação com GNs monometálicos suportadas por PdNPs e AuNPs. De acordo com os resultados da voltametria de pulso diferencial e sob condições otimizadas, uma boa resposta linear foi observada para a faixa de concentração de BFA de 0,05 a 10 µM com um limite de detecção de 8nM. O sensor eletroquímico foi aplicado com sucesso para determinar BFA em embalagens de alimento, o que indicou que o sensor eletroquímico AuPdNPs/GNs pode ser uma ferramenta promissora e confiável para a análise rápida de casos de poluição emergencial com BFA.

Vários trabalhos são descritos na literatura utilizando nanopartículas de ouro na detecção de compostos fenólicos em amostras ambientais, biológicas, alimentos e diversos outros analitos na sua grande maioria compostos classificados como desreguladores ou disruptores endócrinos (Fartas *et al.*, 2017; Kang *et al.*, 2010; Lu *et al.*, 2014).

1.3 Disruptores endócrinos

Os disruptores endócrinos são substâncias químicas sintéticas inicialmente desenvolvidas para uma ação específica, como pesticidas, plastificantes ou solventes/lubrificantes, ou produzidas pelo organismo naturalmente, como os estrogênios, porém sua ação apresenta efeito colateral quando absorvidos pelo organismo, sendo capazes de alterar o sistema endócrino animal, através da inibição ou bloqueio hormonal interrompendo ações e funções naturais (Caserta *et al.*, 2008; Schug *et al.*, 2011).

Inicialmente este termo foi usado em 1991 na Conferência de Wingspread, EUA, para definir substâncias que ao interferirem no sistema endócrino, causam efeitos adversos à saúde e à biota (Pontelli, Nunes e Oliveira, 2016). A Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) definiu como um composto de desregulação ou disrupção endócrina “um agente exógeno que interfere com a síntese, secreção, transporte, metabolismo, ato de ligação ou eliminação de hormônios naturais sanguíneos presentes no corpo e são responsáveis pela homeostase, reprodução e processo de desenvolvimento”. Essa interferência pode bloquear ou imitar a ação hormonal, causando uma ampla gama de efeitos. (Diamanti-Kandarakis *et al.*, 2009; Vandenberg *et al.*, 2012).

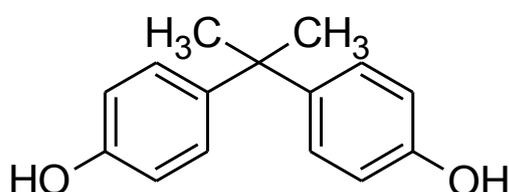
O grupo de moléculas identificadas como disruptor endócrino é altamente heterogêneo e incluem substâncias naturais e sintéticas produzidas com diversas finalidades, algumas são descritas a seguir e podem ser divididas em dois grandes grupos. Primeiramente, o grupo das substâncias naturais, como os fitoestrogênios (lignanos, isoflavonas e coumestanos) e estrogênios naturais (estriol, estrona e 17 β -estradiol). O segundo inclui as substâncias sintéticas usados na indústria como solventes/lubrificantes e subprodutos [bifenilos policlorados (PCBs) e polibromados (PPBs), dioxinas, ftalatos, Bisfenol A (BFA)], usados na agricultura [pesticidas (metoxiclor, clorpirifos, diclorodifeniltricloroetano (DDT), fungicidas (vinclozolina) e herbicida (glifosato)] (Caserta *et al.*, 2008; Diamanti-Kandarakis *et al.*, 2009; Mnif *et al.*, 2011; Yin, Cui, *et al.*, 2010).

Um dos principais problemas encontrados na determinação destas espécies está relacionado à complexidade das amostras de matrizes ambientais e nas suas baixas concentrações (na sua maioria, na ordem de ng L⁻¹). Apesar de muito baixas são fisiologicamente ativas. Isto acende um alerta para que novos estudos se desenvolvam para a criação de novas tecnologias e ferramentas de mapeamento que auxiliam na identificação destas substâncias (Mnif *et al.*, 2011; Yang, O. *et al.*, 2015).

1.3.1 Bisfenol A

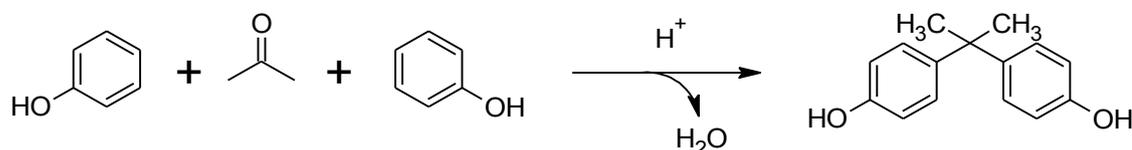
O Bisfenol A (BFA) ou 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, é um composto orgânico sintético, constituído por dois anéis fenólicos ligados por uma ligação metálica, com dois grupos metis, conforme mostrado na Figura 3. Sua alta reatividade está relacionada aos dois grupos hidroxilas presentes nas extremidades do composto. O BFA pode ser convertido em éteres, ésteres e sais, como outros fenóis (ANVISA, 2019; Bernardo, Navas e Murata, 2015).

Figura 3: Estrutura química do Bisfenol A



O BFA é um composto que foi desenvolvido inicialmente como um estrogênio sintético, pelo químico russo Alexander P. Dianin, em 1891. A síntese para obtenção deste estrogênio sintético ocorre a partir da condensação da acetona (de onde advém o sufixo A) com duas moléculas de fenol. A reação é catalisada por um ácido, como o ácido clorídrico (HCl), ou uma resina poliestireno sulfonado. Um excesso de fenol é utilizado para garantir a condensação completa, conforme descrito na Figura 4 (Bernardo, Navas e Murata, 2015; Goloubkova e Spritzer, 2000).

Figura 4: Esquema da reação de obtenção do Bisfenol A, rota sintética. Adaptada de Navas e Murata, 2015.

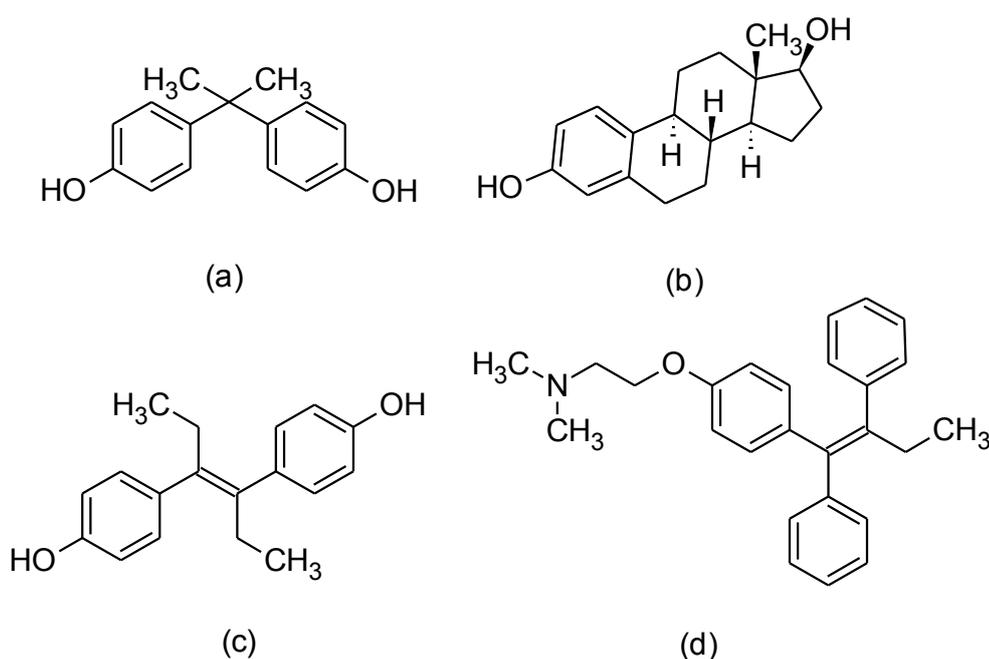


Porém houve uma controvérsia sobre o BFA surgiu a partir de estudos que levantaram dúvidas quanto à sua segurança. Isso abriu discussão sobre o assunto em diversos países, demandando posicionamento de órgãos reguladores bem como de organismos superiores, como a Organização Mundial de Saúde (OMS). Após descoberto o seu potencial reacional, foi classificado como disruptor ou desregulador endócrino (Geens *et al.*, 2012). Nos dias atuais

sua atividade disruptora endócrina tem causado grande preocupação e chamado à atenção da comunidade científica e de organizações de segurança alimentar, pois se torna um sério problema toxicológico e de saúde pública, uma vez que sua atividade em baixas concentrações e pela sua grande propagação através da migração destas substâncias para os alimentos quando expostas a embalagens de armazenamento (Bernardo, Navas e Murata, 2015; WHO, 2010).

Sua atividade estrogênica foi descoberta por pesquisadores da Universidade de Stanford que identificaram uma proteína ligadora de estrogênio em levedura e, posteriormente estudaram a existência de um ligante endógeno acoplado a esta proteína. Depois de relatos que a levedura produzia estradiol, esses autores verificaram que a atividade estrogênica não era proveniente da levedura, mas sim do meio de cultura preparado com água autoclavada em frasco de policarbonato (Beserra *et al.*, 2012; Goloubkova e Spritzer, 2000; Teegarden e Hanson-Drury, 2013). O BFA quando comparado com outros estrogênios similares (Figura 5), observa-se que, este é um monômero de plástico policarbonato, na qual possuem em sua estrutura dois anéis de fenol insaturado em que apresenta pouca homologia estrutural com o estradiol (E_2), mas é bastante semelhante ao dietilestilbestrol (DES), e ao hexestriol e ao componente bisfenólico do tamoxifeno (Caserta *et al.*, 2008; Schug *et al.*, 2011; Teegarden e Hanson-Drury, 2013).

Figura 5: Estruturas: (a) Bisfenol A, (b) Estradiol, (c) Dietilestilbestrol e (d) Tamoxifeno. Adaptado de Goloubkova e Spritzer, 2000.



Em 1953, Hermann Schnell da Bayer na Alemanha e o Daniel W. Fox da General Electric nos Estados Unidos, desenvolveram processos independentes de fabricação de um novo material plástico, de policarbonato, em que empregaram o BFA como matéria principal de sua síntese (Rochester, 2013; Teeguarden e Hanson-Drury, 2013). Tal mistura, tinha o objetivo de obter um material que apresentasse uma combinação de propriedades muito úteis em termos de leveza, alto desempenho, resistência ao cisalhamento, transparência/claridade óptica, alta resistência ao calor e excelência à resistência elétrica. Tais características fizeram deste policarbonato muito presente na vida cotidiana em uma ampla variedade de aplicações (Bernardo, Navas e Murata, 2015; Lee *et al.*, 2014; Montagner, 2010; WHO, 2010).

Com isso, este monômero passa a ser amplamente utilizado por ser um importante plastificante nas indústrias de polímeros, resinas epoxi, policarbonatos e em diversas outras áreas. Devido a processos incompletos de polimerização, os resíduos de monômeros de BFA migram para alimentos, durante a estocagem e processamento a temperaturas elevadas ou quando sofrem resfriamentos bruscos (Beserra *et al.*, 2012; Geens *et al.*, 2012). Em função do grande número de aplicações do BFA, as rotas de exposição humana são múltiplas. Estudos atribuem a esta substância problemas como: policistose ovariana, problemas de fertilidade feminina e masculina, cromossomos fetais anormais, problemas imunológicos e de desenvolvimento de distúrbios reprodutivos, aumento do tamanho da próstata e uretra, câncer de próstata (Diamanti-Kandarakis *et al.*, 2009; Rochester, 2013; Teeguarden e Hanson-Drury, 2013).

Para assegurar a qualidade da saúde humana, diversos países tem adotado medidas de segurança, prevenção e controle desta substância. Em 2006, a Autoridade Européia para a Segurança Alimentar (do inglês *European Food Safety Authority – EFSA*) divulga sua primeira avaliação completa dos riscos do BFA e estabelece uma ingestão diária tolerável de $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ de peso corporal por dia (mg/kg pc/dia). Após um estudo profundo da literatura sobre a toxicidade do BFA em baixas doses, a EFSA em 2011 fixa em $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ a migração máxima específica de BFA, em alimentos expostos em embalagens plásticas (Bernardo, Navas e Murata, 2015; WHO, 2010).

No Brasil, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária – ANVISA, em 2008 elaborou a Resolução de 17 de março de 2008 (RDC nº 17/2008), dispõe sobre Regulamento Técnico sobre a Lista de aditivos para materiais plásticos destinados à elaboração de embalagens e equipamentos em contato com alimentos, na qual estabelece um limite de migração específica de BFA de $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$, em alimentos expostos em embalagens plásticas. Em 2011, a

ANVISA na RDC nº 41/2011 dispõe sobre a proibição de uso de BFA em mamadeiras destinadas a alimentação de lactentes (ANVISA, 2008, 2011).

Por ser um produto bioacumulativo, quando resfriado, e mais potencialmente quando aquecido os materiais a base de BFA são capazes de liberar maior quantidade dessas substâncias no meio em que se encontram, proporcionando assim o acúmulo em concentrações ainda maiores (Ragavan, Rastogi e Thakur, 2013).

Atualmente, diversos são os trabalhos que descrevem a detecção de BFA em amostras ambientais, biológicas, alimentos e diversas outras matrizes. Os métodos empregados na sua identificação, na maioria são os métodos tradicionais, principalmente cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-EM) e a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), (Lee *et al.*, 2014; Yang, Hu e Dong, 2015; Yang, J. *et al.*, 2015; Yu *et al.*, 2015). Porém, com o advento das técnicas eletroanalíticas muitos materiais têm sido avaliados como sensores na identificação de compostos diversos (Ragavan, Rastogi e Thakur, 2013; Sun *et al.*, 2016).

Fan *et al.*, (2012) desenvolveram um sensor eletroquímico para BFA com folhas de grafeno dopado com nitrogênio (N-GS) e quitosana (QTS), empregando voltametria cíclica (VC) e amperometria (AMP) na detecção. A curva de calibração para o BFA foi construída usando AMP, e apresentou uma resposta sensível na faixa de $0,1 \text{ nmol L}^{-1}$ a $1,3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ com um limite de detecção baixo de $5,0 \text{ nmol L}^{-1}$. A metodologia foi aplicada em amostras de águas de rio e apresentaram resultados satisfatórios com recuperação de 95,8% para 106,5%.

Santana *et al.*, (2017) modificaram substrato de carbono vítreo (GCE) com um filme de nanopartículas de óxido de ferro depositados sobre um filme de nanopartículas de ouro ambas estabilizadas em cloreto de 3-*n*-propil-4-picolina silsesquioxano (Fe_3O_4 NPs-Si4Pic⁺Cl⁻ / Au NPs-Si4Pic⁺Cl⁻/GCE) para determinação de BFA. A curva de calibração foi construída usando voltametria de pulso diferencial (VPD) na faixa de 20 a 1400 nmol L^{-1} . Recuperações satisfatórias foram obtidas na faixa de 90-120%, de acordo com a técnica comparativa (espectroscopia UV-vis).

Su *et al.*, (2017) desenvolveram um sensor eletroquímico sensível a BFA usando um eletrodo modificado com nanopartículas de grafeno (AuPdNPs / GNs) carregado com nanopartículas de AuPd livre de surfactante. A curva de calibração foi construída utilizando voltametria de pulso diferencial (VPD) com uma boa resposta linear na faixa de 0,05 a $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, obteve-se um limite de detecção em 8 nmol L^{-1} . O sensor eletroquímico desenvolvido foi aplicado com sucesso para determinar o BFA na embalagem do alimento.

Diversos trabalhos podem ser encontrados e comparados na recente revisão “Sensores e biossensores para análise de bisfenol-A” elaborada por (Ragavan, Rastogi e Thakur, 2013).

Neste sentido, o presente trabalho visa desenvolver um nanocompósito de nanopartículas de ouro depositadas em nanoesferas de sílica com potencial aplicação como sensor eletroquímico na identificação de Bisfenol A.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver um nanocompósito de nanopartículas de ouro depositadas em nanoesferas de sílica com potencial uso como sensor eletroquímico para Bisfenol A.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar as nanoesferas de sílica;
- Sintetizar nanopartículas de ouro nas nanoesferas de sílica;
- Caracterizar os materiais utilizando as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura e Transmissão, Espectroscopia Vibracional na região do Infravermelho, Espectroscopia Eletrônica na região do UV-Vis e Difratometria de Raios X;
- Estudar o comportamento eletroquímico dos materiais através da técnica de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial;
- Investigar a reação de oxirredução do Bisfenol A frente aos materiais sintetizados;
- Avaliar o desempenho analítico do sensor para o Bisfenol A.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes utilizados

Os reagentes utilizados na pesquisa (Tabela 1) apresentam grau analítico para análise (PA), ou apresentam pureza específica. Para as soluções de sólidos dissolvidos ou soluções diluídas a partir de soluções concentradas, foi utilizado água ultrapura tratada pelo sistema Purelab Option Q, com resistividade de 18,2 M Ω -cm.

TABELA 1: Características dos reagentes utilizados.

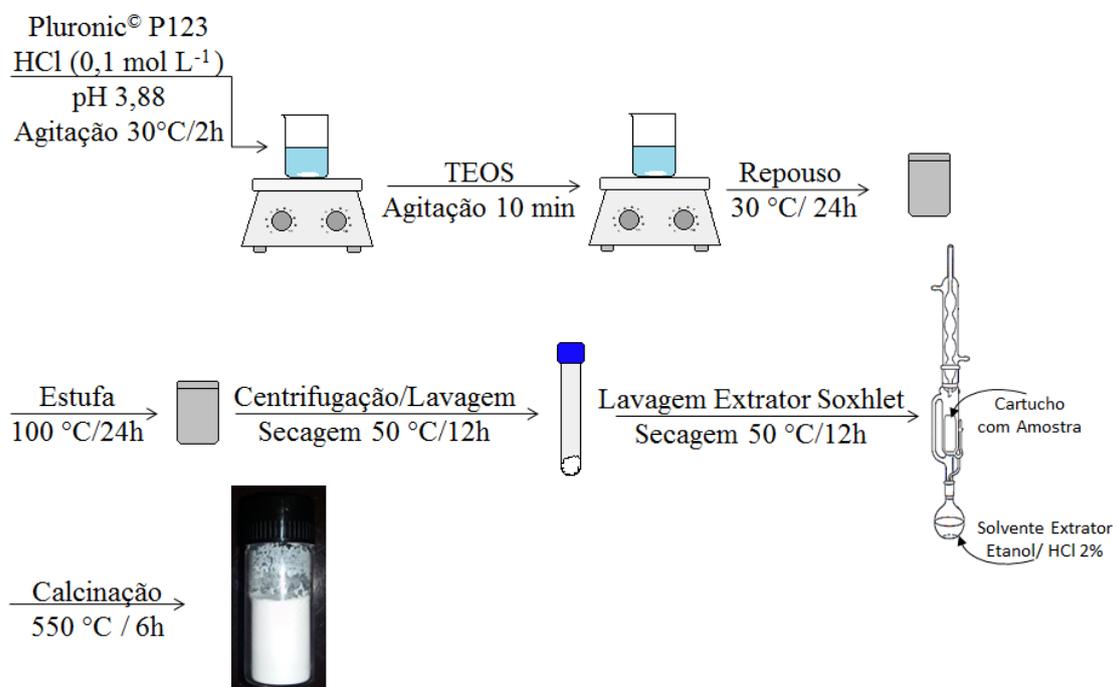
Reagente	Composição	Fabricante	Pureza (%)
Acetona	C ₃ H ₆ O	Dinâmica	99,5
Ácido Acético	CH ₃ CO ₂ H	Nuclear	> 99,9
Ácido Clorídrico	HCl	Vetec	> 37
Ácido Nítrico	HNO ₃	Dinâmica	PA
Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄	Vetec	PA
Ácido Tetracloroáurico	HAuCl ₄	Aldrich	99,9
Alumina	Al ₂ O ₃	Merk	-
Bisfenol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	Sigma Aldrich	> 99
Cloreto de Potássio	KCl	Vetec	PA
Etanol Comercial	C ₂ H ₆ O	Itajá	92,8 INPM (96GL)
Hexacianoferrato (III) de Potássio	K ₃ [Fe(CN) ₆]	Aldrich	> 99
Hidróxido de Sódio	NaOH	Vetec	PA
Pluronic© P-123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀ *	Aldrich	-
Quitosana	(C ₆ H ₁₁ O ₄ N) _n	Polimar	-
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	Alphatec	PA
Tetraetilortossilicatos (TEOS)	Si(C ₂ H ₅ O) ₄	Aldrich	> 98
Uréia	(NH ₂)CO	Vetec	PA

*Poli-(óxido etileno)-poli(óxido propileno)-poli(óxido etileno)

3.2 Síntese das nanoesferas de sílica (SiO₂)

As nanoesferas de sílica foram obtidas utilizando um método adaptado dos trabalhos de (Yang *et al.*, 2014). Para tal, adicionou-se 1,0g Pluronic[®] P123 (M = 5800) a 30 mL de solução aquosa de HCl com pH = 3,88. A mistura foi agitada e mantida a 30°C até a completa dissolução do polímero. Em seguida, adicionou-se a esta solução, 3,59 mL de TEOS, sob agitação vigorosa. Após 10 min, a mistura foi mantida em condições estáticas a 30°C durante 24h. A mistura foi transferida para uma autoclave para tratamento hidrotérmico em estufa a 100°C por 24h. Posteriormente, os precipitados brancos formados foram filtrados, lavados e secos em estufa a 50°C. Os surfactantes foram removidos por lavagem em refluxo utilizando solução de HCl 2% em etanol, utilizando um extrator soxhlet (Yang *et al.*, 2014; Zhao *et al.*, 1998). Os sólidos formados foram submetidos a tratamento térmico a 550°C por 6h a uma taxa de aquecimento de 2°C min⁻¹ em atmosfera de ar estático. O procedimento descrito é representado na Figura 6.

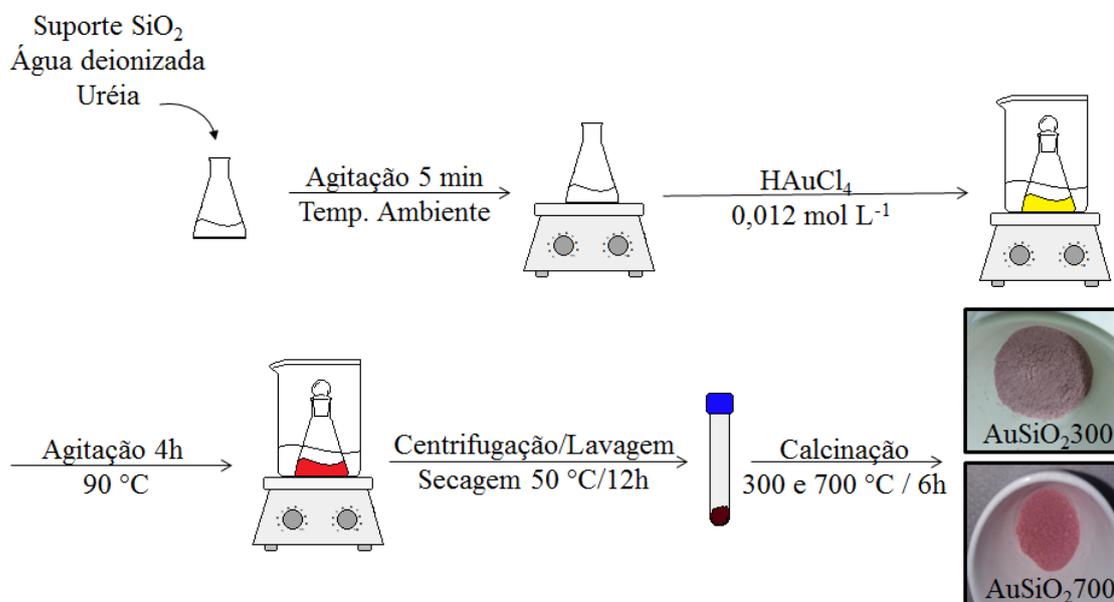
Figura 6: Representação esquemática da síntese da matriz de SiO₂.



3.3 Síntese de nanopartículas de ouro

O procedimento descrito foi realizado de acordo com (Gualteros *et al.*, 2019), com modificações na ordem de adição de reagentes, quantidade de ureia e concentração de precursor de ouro. Utilizou-se 1,0 g do suporte suspenso em 100 mL de água deionizada. Em seguida, adicionou-se 0,7 g de ureia e agitou-se durante 5 min. Posteriormente, adicionou-se 5 ml de uma solução aquosa de HAuCl_4 a $0,012 \text{ mol L}^{-1}$ à temperatura ambiente, sob agitação contínua. A mistura foi aquecida a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantida nesta temperatura durante 4 h, sob agitação. O sólido obtido foi separado por centrifugação e lavado com 20 mL de água deionizada por 3x e seco em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$. O material foi então separado em duas porções, uma foi aquecida a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, e a outra porção mantida a $700 \text{ }^\circ\text{C}$ por 6 horas, ambas utilizando uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ num tubo de quartzo com fluxo de ar sintético. Os materiais resultantes foram denominados AuSiO_2300 e AuSiO_2700 , de acordo com a sua temperatura no tratamento térmico. O procedimento descrito é representado na Figura 7. O acompanhamento da síntese foi realizado por UV-Vis.

Figura 7: Representação esquemática da formação de nanopartículas de ouro.



3.4 Caracterização dos materiais

3.4.1 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (IV-TF)

A presença de impurezas resultantes do processo de síntese pode ser avaliada por meio da Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier. Os espectros no infravermelho (IV-TF) dos materiais sintetizados foram obtidos em espectrômetro da Perkin Elmer, Spectrum 100. Os espectros foram adquiridos na região de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . Os materiais foram analisados em pastilhas de KBr.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Através da técnica de Microscopia eletrônica de varredura é possível obter informações a respeito da morfologia do material formado. As micrografias dos materiais foram obtidas utilizando elétrons secundários e retroespalhados em um microscópio eletrônico de varredura Quanta FEG 250 – FEI (Thermo). As amostras foram suspensas em isopropanol e ultrassonificadas por 15 minutos, depositadas sobre porta amostra de latão recoberto com folha de alumínio e metalizadas com irídio por uma metalizadora MED020 – Baltec.

3.4.3 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As medidas de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no LME/LNNano/CNPEM em Campinas-SP. Utilizou-se um microscópio Jeol JEM 2100 HTP operado a 200 kV, com fonte de elétrons de LaB_6 . As amostras, na forma de pó fino, foram suspensas usando ultrassom em isopropanol por 30 minutos e depositadas sobre filmes de carbono ultrafino.

3.4.5 Espectroscopia eletrônica na região do UV-Vis

As nanopartículas metálicas apresentam uma mudança no valor do comprimento de onda que absorvem. Isso ocorre por conta do efeito de ressonância de plasmons de superfície

(RPS). Usando esse efeito é possível estimar o tamanho das nanopartículas através do comprimento de onda da banda de ressonância de plasmon na região do visível.

Os espectros de UV-Vis de sólido foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-2450 da Shimadzu, o branco foi obtido com Sulfato de bário (Wako Pure Chemical Industries LTD). Os dados foram obtidos em valores de absorbância.

Os espectros de UV-Vis das soluções de HAuCl_4 , uréia e do sobrenadante extraído por centrifugação após reação de formação das nanopartículas de ouro, foram obtidos utilizando um espectrofotômetro UV-Visível T.60 da PG Instruments.

3.4.6 Difratometria de Raios X (DRX)

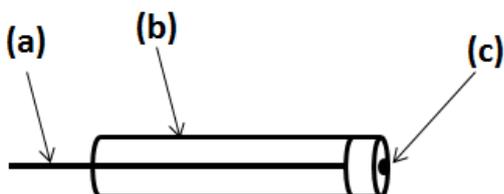
Utilizando a técnica de difratometria de raios X é possível observar a formação de compostos cristalinos no material, além de identificar as faces cristalinas características de cada sólido. Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro Shimadzu 7000 XRD (40 kV, 30 mA) com raios X de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), os dados de difração foram registrados a uma taxa de varredura de $2,0^\circ \text{ min}^{-1}$ com o 2θ ângulos entre $1,4^\circ$ a 10° para os materiais e 5° a 50° .

3.5 Caracterização Eletroquímica

3.5.1 Preparo dos eletrodos de trabalho

As medidas eletroquímicas foram conduzidas utilizando um eletrodo de platina de 1 mm de diâmetro, como eletrodo de trabalho, sobre o qual foram depositados os materiais sintetizados. Antes da modificação, foi realizado um polimento mecânico no eletrodo de platina em uma almofada de microfibras com pasta de alumina, com posterior lavagem com água destilada até obtenção de uma superfície espelhada, posteriormente foi disposto em solução de H_2SO_4 10% por 10 min. Em seguida, realizou-se uma limpeza eletroquímica para garantir que a superfície estivesse livre de interferentes e disponível para a adição dos materiais. Os materiais obtidos foram dispostos em solução de quitosana a 1% na proporção de 1,5 mg de material por 0,5 mL de solução de quitosana e submetidos a um banho de ultrassom para garantir a estabilidade da suspensão. Em seguida, três μL foram gotejados na superfície do eletrodo de trabalho e seco ao ar.

Figura 8: Representação esquemática do eletrodo de platina: fio de cobre (a), tubo de vidro (b) e disco de platina (c).



3.5.2 Medidas eletroquímicas e avaliação do sensor

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AutoLab Metrohm modelo PGSTAT302N acoplado a um computador portátil com software NOVA versão 2.1.2. Foi utilizada uma solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4 , como eletrólito suporte. Um sistema de três eletrodos foi empregado: o eletrodo de trabalho (eletrodo de platina modificado com os materiais), um contra-eletrodo (fio de platina) e um eletrodo de Ag/AgCl como eletrodo de referência.

O comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados e as determinações de Bisfenol A foram acompanhados através das técnicas de Voltametria Cíclica (VC) e de Pulso Diferencial (VPD), com o objetivo de avaliar o potencial dos materiais como sensores eletroquímicos.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

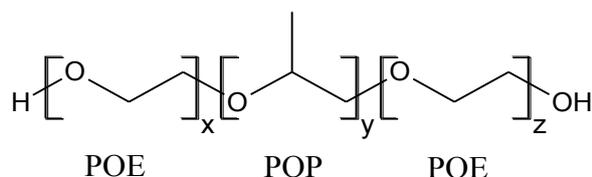
4.1 Síntese dos materiais

As nanoesferas de sílica foram obtidas de acordo com o procedimento adaptado de (Yang *et al.*, 2014). A utilização do copolímero Pluronic[®] P123 é essencial nesta etapa do procedimento, pois ele é responsável por direcionar a estrutura desejada, observa-se que a estrutura polimérica é composta por dois blocos hidrofílicos e um bloco hidrofóbico (Fig. 9), o seu arranjo tridimensional favorece a auto-organização.

Inicialmente o polímero foi mantido em uma solução ácida (pH 3,88) e com temperatura controlada em $30 \text{ }^\circ\text{C}$, para obtenção de uma auto-organização estrutural. A essa solução foi adicionado o precursor de silício, para moldar a matriz de interesse. Desta forma o

óxido formado adquire uma estrutura ordenada com o polímero preenchendo os poros. Tratamento hidrotermal favorece o controle do tamanho de poro e a espessura da parede. Os sólidos obtidos foram então submetidos a um tratamento térmico para remoção do surfactante. Com a remoção do surfactante obtêm-se a matriz mesoporosa.

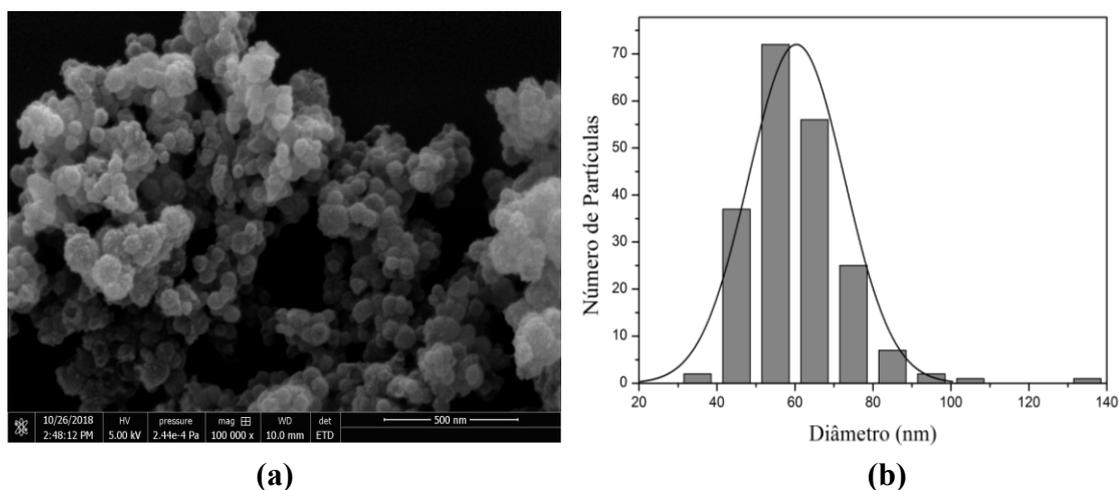
Figura 9: Estrutura química do Pluronic© P123.



A morfologia do material sintetizado pôde ser observada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), na qual foi possível observar a formação de nanoesferas de sílica, Figura 10a (Santos, 2015; Xu, Hartvickson e Zhao, 2011).

O material SiO₂ apresenta uma estrutura formada por esferas de tamanho semelhante. Utilizando micrografias de MEV e contabilizando o diâmetro de mais de 100 partículas, obteve-se o histograma de distribuição dos diâmetros das nanoesferas, conforme Figuras 10b. Os valores de diâmetro médio das nanoesferas e seu respectivo desvio padrão das medidas da SiO₂ foi de 60,4 (±12,3).

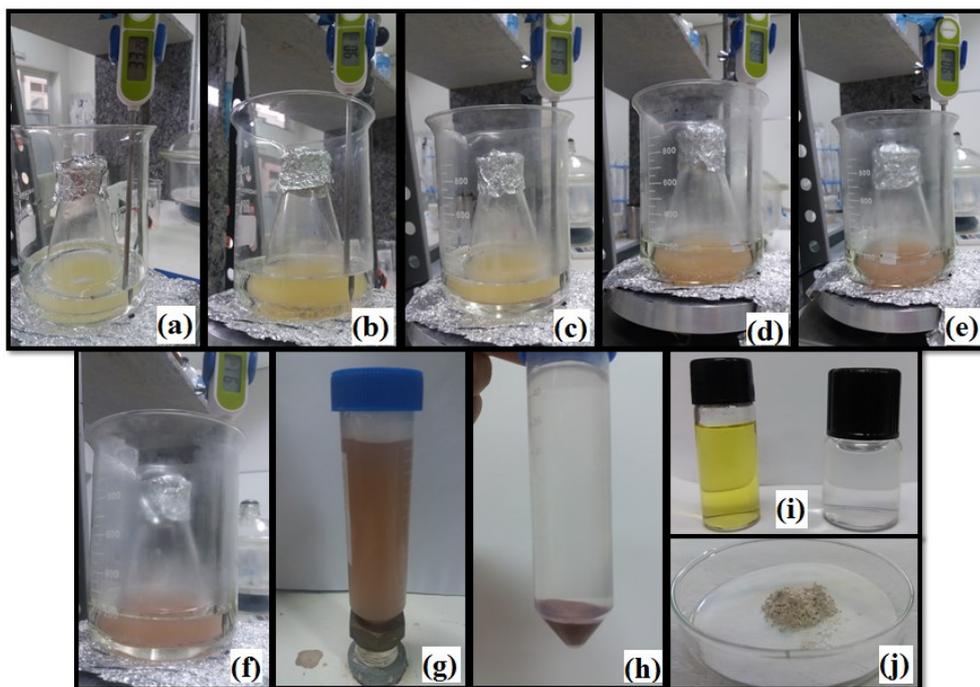
Figura 10: Micrografia de MEV (a) e respectivo histograma de diâmetro das nanoesferas (b) do material SiO₂.



4.2 Síntese de nanopartículas de ouro

A formação das nanopartículas de ouro foi realizada pelo método de deposição por precipitação, usando uréia. O precursor metálico, HAuCl_4 , foi adicionado a uma suspensão aquosa do suporte (SiO_2), em que foi precipitado na forma de hidróxido (hidroxi-cloroaurato (III)). A síntese ocorreu a uma temperatura controlada de $90\text{ }^\circ\text{C}$, e uma mudança na coloração foi observada com o avanço e o tempo de reação, como apresentado na Figura 11.

Figura 11: Etapas da reação de formação de nanopartículas de ouro: (a) Solução aquosa inicial (SiO_2 , Ureia e HAuCl_4); (b) Início da reação em $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$; (c) 1h de reação; (d) 2h de reação; (e) 3h de reação; (f) Após 4h de reação; (g) Antes da centrifugação; (h) Após centrifugação; (i) Solução de HAuCl_4 $0,012\text{ mol L}^{-1}$ e sobrenadante obtido após reação; (j) sólido após secagem a $50\text{ }^\circ\text{C}/12\text{h}$.

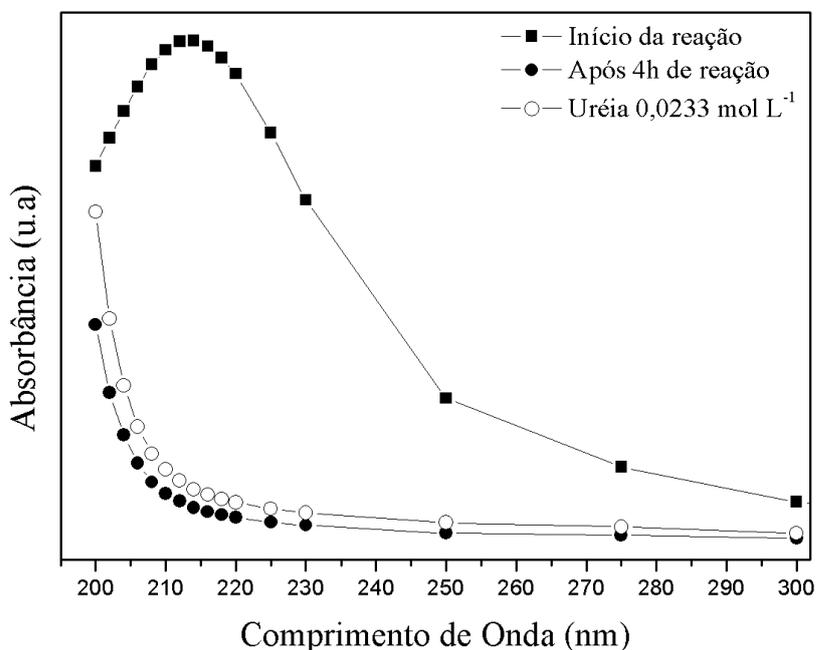


O complexo formado apresenta uma coloração avermelhada. Isto ocorre quando as espécies aniônicas hidroxi-cloroaurato (III) presentes no meio reagem com a carga positiva da superfície do suporte, gerando desta interação o ponto de nucleação, proporcionando a precipitação do composto avermelhado (Wang *et al.*, 2009). Essa variação da coloração da solução indica a formação de nanopartículas de ouro, através do efeito de RPS (Freire, Pessoa e Kubota, 2003; Oliveira *et al.*, 2011), e está diretamente relacionada com a quantidade de

Au^{3+} e Au^0 no meio. A Figura 11 mostra as mudanças de cor dos materiais ao longo da síntese.

Observou-se que o Au^{3+} foi quase que totalmente convertido a Au^0 , o que indica que todo ouro foi depositado no suporte. O Au^{3+} apresenta uma banda de absorção máxima em 213 nm. Quando comparamos os espectros de absorção do sobrenadante e da uréia, observamos que o perfil dos espectros é semelhante, assim podemos estimar que na solução final contivesse apenas uréia, confirmando o consumo de Au^{3+} pelo desaparecimento da banda de absorção em 213 nm. A Figura 12 apresenta este comparativo e o consumo, de $\text{Au}^{3+} \rightarrow \text{Au}^0$. Observou-se que quase todo o ouro utilizado foi depositado na SiO_2 , o que torna esta rota favorável na formação de nanopartículas de ouro, como descrito na literatura (Wang *et al.*, 2009; Zanella *et al.*, 2002). Nota-se que o tempo de reação foi fundamental para esse processo. Através dos espectros eletrônicos medidos na solução de HAuCl_4 , uréia e do sobrenadante extraído por centrifugação após a reação (Figura 12).

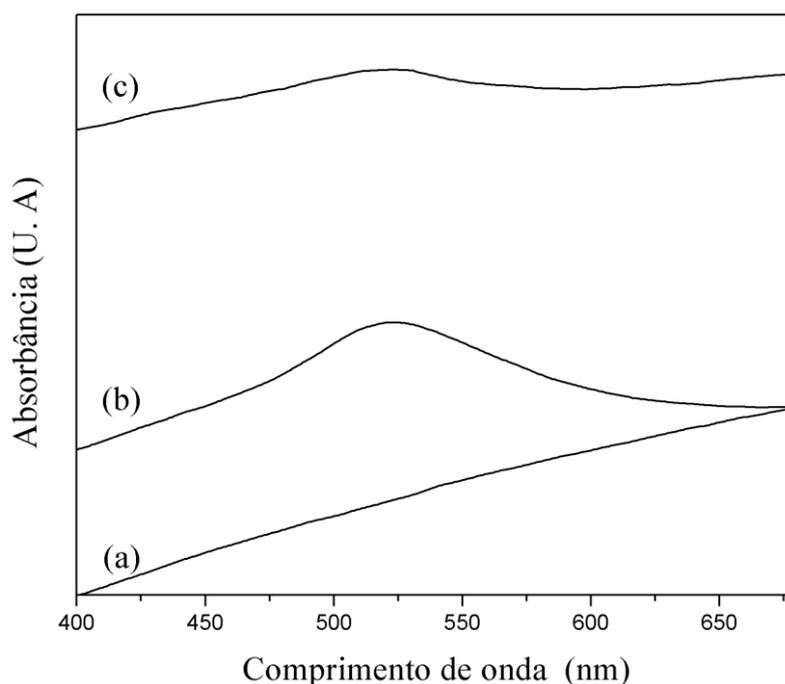
Figura 12: Espectro eletrônico das soluções antes da reação e após a formação das nanopartículas de ouro, e de uma solução de uréia.



O precipitado obtido foi então submetido a um tratamento térmico a 300 e 700 °C, e analisado por espectroscopia eletrônica na região UV-Vis de sólidos, para observar a natureza de formação das nanopartículas. Uma informação importante que pode ser obtida ao analisar os espectros de absorção é quanto ao tamanho médio das nanopartículas, avaliando o

deslocamento da banda de absorção. Partículas maiores provocam o deslocamento da banda de absorção máxima para um comprimento de onda maior (Oliveira *et al.*, 2011). Os espectros obtidos por reflectância difusa são mostrados na Figura 13.

Figura 13: Espectro eletrônico obtido por reflectância difusa: (a) SiO₂, (b) AuSiO₂300 e (c) AuSiO₂700.



Os espectros dos materiais AuSiO₂300 e AuSiO₂700 apresentam bandas de absorção máxima em 523 e 528 nm, respectivamente, o que caracteriza a formação de nanopartículas de Au menores que 20 nm (Menezes, de *et al.*, 2012), observa-se ainda um deslocamento e redução da banda de absorção máxima para 528 nm, que pode ser relacionado com o aumento do tamanho de partículas, (Fattori *et al.*, 2012; Jr, Santos e Nogueira, 2012; Toma, Bonifácio e Anaissi, 2005). O alargamento e a redução da intensidade da banda de absorção plasmônica no material AuSiO₂700 sugere uma maior heterogeneidade de diâmetro das partículas e o deslocamento para um maior comprimento de onda caracteriza a formação de nanopartículas de maior diâmetro (Fattori *et al.*, 2012; Oliveira *et al.*, 2011; Zanella *et al.*, 2002).

Os materiais sintetizados foram também caracterizados por IV-TF. Os espectros de IV-TF (Fig. 14) mostram que todos os materiais apresentaram bandas de absorção atribuídas

às diversas vibrações na rede tridimensional de sílica. As principais bandas observadas são descritas na Tabela 2.

Figura 14: Espectros de IV-TF: (a) SiO₂, (b) AuSiO₂300 e (c) AuSiO₂700.

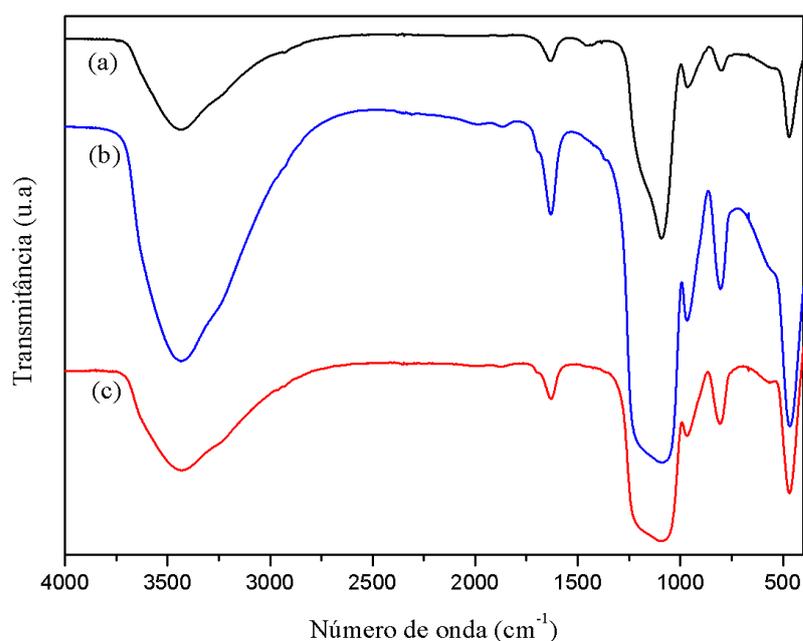


TABELA 2: Grupos funcionais e número de onda de onda (cm⁻¹) das bandas observadas nos espectros de IV-TF.

Grupo Funcional	Banda (cm ⁻¹)
-OH	3440
Si-OH	1632
Si-OH	964 ^a , 967 ^b , 968 ^c
Si-O-Si	1093
Si-O-Si	798 ^a , 804 ^b , 807 ^c
O-Si-O	468
(Grupos Org.) P123	Ausente

^aSiO₂, ^b AuSiO₂300 e ^c AuSiO₂700.

A análise desses espectros revelou uma forte absorção em torno de 3440 cm⁻¹ referente aos estiramentos dos grupos hidroxilas dos grupos silanóis (-OH) e de moléculas de água adsorvidas na superfície do sólido. A absorção em torno de 1632 cm⁻¹ é atribuída à

deformação angular fora do plano dos grupos Si–OH. Observa-se uma banda fraca em 964 (SiO₂), 967 (AuSiO₂300), 968 (AuSiO₂700) cm⁻¹ referente a sílica não condensada, ou seja presença de grupos Si–OH. O deslocamento observado para essa banda é devido à hidrólise parcial, o que confirma a presença dos grupos silanóis na rede polimérica (Kokunešoski *et al.*, 2010; Sasidharan *et al.*, 2011; Vilarrasa-García *et al.*, 2014). Uma absorção em 1093 cm⁻¹ refere-se ao estiramento assimétrico Si-O-Si, além de um estiramento simétrico em 798 (SiO₂), 804 (AuSiO₂300) e 807 (AuSiO₂700) cm⁻¹ devido ao tratamento térmico empregado. Após a síntese de formação das nanopartículas, observou-se que os materiais AuSiO₂300 e AuSiO₂700 apresentaram um deslocamento nas bandas características de deformação angular fora do plano dos grupos Si–OH e dos estiramentos assimétricos dos grupos Si-O-Si, o que indica a presença de nanopartículas de ouro (Nikabadi *et al.*, 2013). Outra absorção característica deste tipo de material foi observada em 468 cm⁻¹, que corresponde ao modo de flexão na ligação O-Si-O (Al-Oweini e El-Rassy, 2009; Dong *et al.*, 2015; Parale *et al.*, 2018). Na Figura 14 é possível observar ainda a ausência de bandas de absorção na região de 2900 e 2850 cm⁻¹, características das ligações C–H (grupos orgânicos) do copolímero direcionador de estrutura, o Pluronic P123, o que comprova a eficiência do processo de remoção do surfactante ao utilizar a lavagem em soxhlet e o tratamento térmico (Cao *et al.*, 2009; Ma *et al.*, 2009).

A morfologia dos materiais sintetizados pôde ser observada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme as micrografias apresentadas nas Figuras 15a e 16a (Santos, 2015; Xu, Hartvickson e Zhao, 2011). Observa-se que para os materiais AuSiO₂300 e AuSiO₂700, ocorreu uma agregação das nanoesferas, comportamento semelhante ao observado para o material SiO₂. Isto indica que o método de síntese de nanopartículas não afeta a morfologia das nanoesferas.

Utilizando imagens de MEV e contabilizando o diâmetro de mais de 100 partículas, em cada material, foram construídos os histogramas de distribuição dos diâmetros das nanoesferas, conforme Figuras 15b e 16b. Os valores de diâmetro médio das nanoesferas e seu respectivo desvio padrão das medidas dos materiais são 60,1 (±13,4) (AuSiO₂300) e 54,1 (±10,6) (AuSiO₂700). Os materiais apresentam diâmetros estatisticamente iguais. Isso mostra que os métodos de formação de nanopartículas de ouro, a 300 e 700 °C, não provocam aumento do tamanho das nanoesferas de sílica.

Figura 15: Micrografias de MEV (a) e respectivo histograma de diâmetro das nanoesferas (b) do material AuSiO₂300.

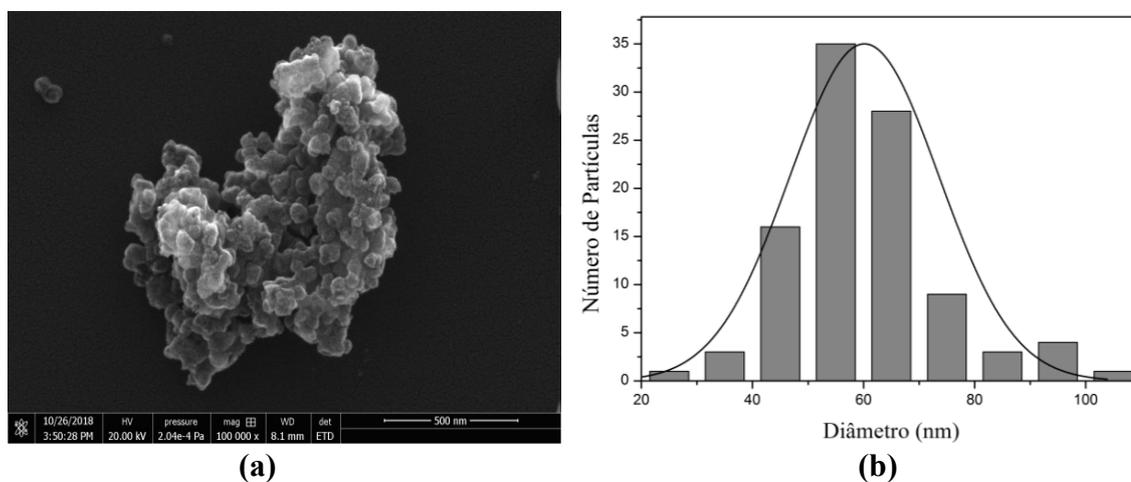


Figura 16: Micrografias de MEV (a) e respectivo histograma de diâmetro das nanoesferas (b) do material AuSiO₂700.

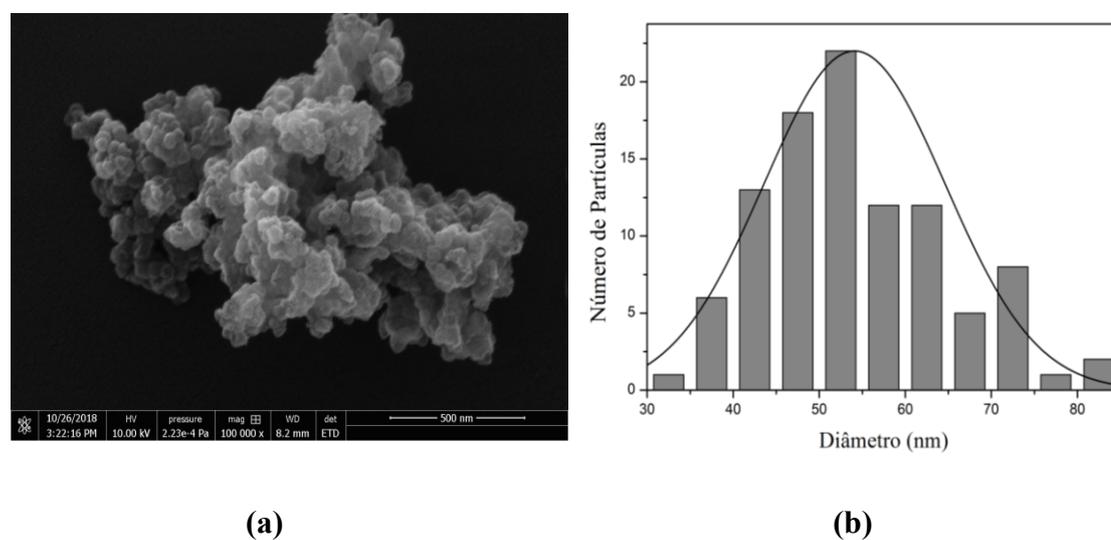


TABELA 3: Diâmetro médio das nanoesferas dos materiais.

Material	Diâmetro médio (nm)	Número de partícula
SiO ₂	60,4 (±12,3)	203
AuSiO ₂ 300	60,1 (±13,4)	100
AuSiO ₂ 700	54,1 (±10,6)	100

As micrografias de MET foram obtidas para os materiais após a formação das nanopartículas de Au, e são apresentadas nas Figuras 17 e 18. Observa-se que as nanoesferas formadas são ocas e as nanopartículas de Au encontram-se dispersas nos materiais.

Figura 17: Imagem obtida por MET (a) e (b) do material AuSiO₂300.

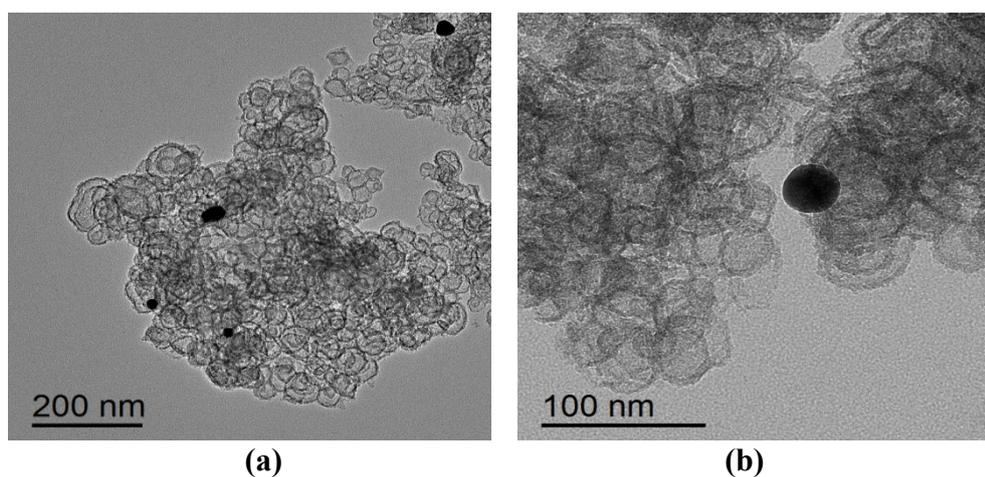
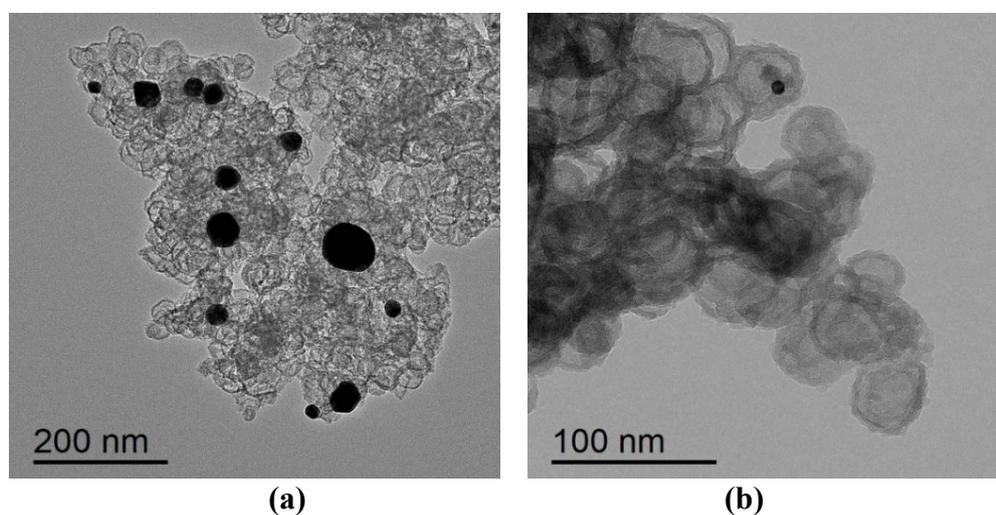


Figura 18: Imagem obtida por MET (a) e (b) do material AuSiO₂700.

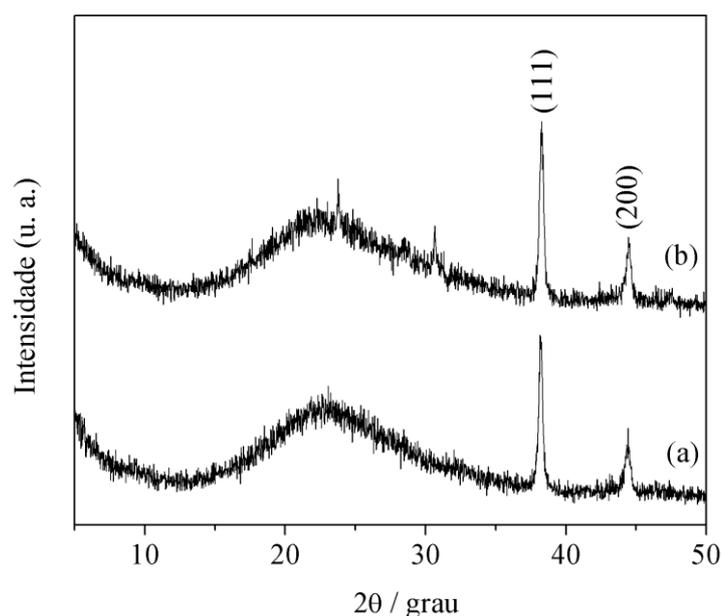


Nas Figuras 17 e 18 é possível perceber que as nanopartículas são relativamente grandes e não apresentam um tamanho uniforme, corroborando o que afirma Oliveira *et al.*, (2011), referente ao método de deposição por precipitação usando uréia para formação de nanopartículas de Au. Desta forma, para alcançar um resultado mais representativo em relação ao diâmetro médio de cristalito de ouro, utilizou-se a Equação de Scherrer, a partir dos

dados obtidos na análise de difratometria de raios X.

A fim de avaliar as mudanças na cristalinidade e o diâmetro médio das nanopartículas, foram realizadas medidas de Difratometria de raios X dos materiais contendo nanopartículas de Au. De acordo com o padrão descrito é no intervalo de 5 a 50 graus que os dois primeiros picos de difração do ouro são observados [Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS) 04-0784]. Os materiais AuSiO₂300 e AuSiO₂700 apresentaram os picos em 38,3° e 38,2°, respectivamente. Estes picos correspondem ao plano (111) do ouro. Já o segundo pico observado em 44,5° e 44,4°, respectivamente, é referente ao plano (200) da estrutura cúbica de face centrada (cfc) do ouro, conforme apresentados na Figura 19.

Figura 19: Difratoograma dos materiais (a) AuSiO₂300 e (b) AuSiO₂700.



Os materiais apresentaram picos de difração semelhantes e característicos de Au. Observou-se que, com o tratamento térmico, ocorre uma intensificação dos picos de difração e redução da largura do pico à meia altura (Fattori *et al.*, 2012; Santos, 2015). Isto ocorre devido ao crescimento das nanopartículas por coalescência e redução no número de defeitos estruturais, comuns neste tipo de estrutura (Hu *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2004; Ma *et al.*, 2009). Um grande halo aparece na faixa de 13° a 31° indicando a presença de SiO₂ não-cristalina na estrutura.

O tamanho médio de cristalito de Au foi calculado a partir da largura a meia altura do pico de difração (LMAPD) do Au (111), usando a Equação de Scherrer (Eq.2) (Jr, Santos e Nogueira, 2012; Satyanarayana *et al.*, 2015).

$$D = K\lambda/\beta\cos\theta \quad \text{Eq. 2}$$

em que D é o diâmetro das nanopartículas, K é constante de proporcionalidade, para partículas esféricas admite-se $K = 0,9$, λ é o comprimento de onda incidente de $\text{CuK}\alpha$, 1,5405 Å, β é a largura meia altura do pico e θ é o ângulo de difração.

Os valores obtidos para os cristalitos de AuSiO_2300 e AuSiO_2700 , foram de 25 e 27 nm, respectivamente. Conforme estimado por Oliveira e colaboradores (2011), Ribeiro e colaboradores (2008) e Akolekar e colaboradores (2005), quando utilizado o método de precipitação por deposição de uréia, ocorre formação de nanopartículas > 20 nm. Tal resultado está de acordo com o observado por UV-Vis e MET.

TABELA 4: Tamanho de cristalito calculado pela Equação de Scherrer.

Amostra	LMAPD	Anglo 2 θ (graus)	Diâmetro de cristalito (nm)
AuSiO₂300	0,33256	38,3	25
AuSiO₂700	0,31014	38,2	27

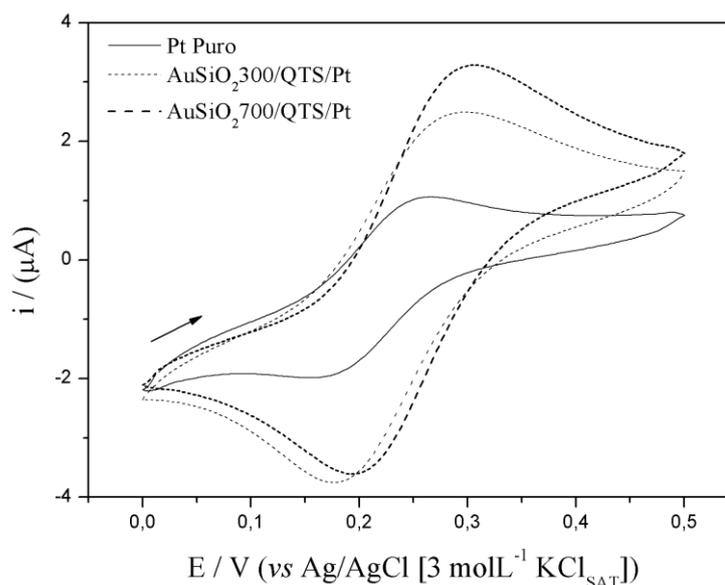
4.3 Caracterização eletroquímica dos materiais

Para avaliar o efeito da modificação da superfície do eletrodo de platina com os materiais na resposta voltamétrica, foi realizado um estudo por meio das reações de transferência de elétrons utilizando o sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$. A reação redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, é um processo de transferência simples de um elétron, reversível e bastante explorado na literatura para estudos do comportamento do eletrodo (Fan *et al.*, 2012; Lee *et al.*, 2013; Satyanarayana *et al.*, 2015). Desta forma, este sistema pode ser utilizado para obter informações sobre a resposta eletroquímica dos materiais.

Os eletrodos foram preparados a partir da deposição dos dois materiais sintetizados suspensos em quitosana (QTS), resultando nos eletrodos $\text{AuSiO}_2300/\text{QTS}$ e $\text{AuSiO}_2700/\text{QTS}$.

Estes foram avaliados por voltametria cíclica, utilizando uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. A resposta voltamétrica dos materiais foram comparadas com a do eletrodo de platina (Pt). Os resultados são apresentados na Figura 20:

Figura 20: Voltamogramas cíclicos obtidos para os materiais (-) Puro/Pt, (--) $\text{AuSiO}_2300/\text{QTS}/\text{Pt}$ e (---) $\text{AuSiO}_2700/\text{QTS}/\text{Pt}$ em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$, Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$.



A partir da Figura 20, pode-se observar que os eletrodos modificados com os materiais sintetizados apresentam um par redox bem definido e com aumento de corrente faradaica quando comparado com o eletrodo de platina. O aumento na corrente de pico de oxidação de $0,673 \mu\text{A}$ do eletrodo de Pt para $1,826$ e $2,774 \mu\text{A}$ quando modificados com os materiais $\text{AuSiO}_2300/\text{QTS}$ e $\text{AuSiO}_2700/\text{QTS}$, respectivamente, mostra que a presença dos materiais aumenta a intensidade de corrente, o que está relacionado com o aumento da área do eletrodo e o processo de transferência de elétrons. A Tabela 5 dispõe de alguns valores obtidos da Figura 20.

Para processos reversíveis, como sistema redox do $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$, espera-se que o eletrodo apresente um valor de ΔE_p aproximadamente igual 59 mV , sob condições ideais de transferência de íons (Hrapovic *et al.*, 2006; Shi *et al.*, 2017). Assim, analisando a Tabela 5, observa-se que os eletrodos de Pt e com $\text{AuSiO}_2300/\text{QTS}$, apresentaram um par redox com valores de separação pico a pico (ΔE_p) em $103,92$ e $119,67 \text{ mV}$, enquanto que o eletrodo com $\text{AuSiO}_2700/\text{QTS}$ apresentou um valor de ΔE_p igual a $98,58 \text{ mV}$. Após a modificação nota-se uma variação no ΔE_p e um aumento nas correntes de pico de oxidação e redução, causada

pelo aumento da área superficial específica. O aumento nas correntes de pico do par redox pode estar relacionado com a presença das nanopartículas de Au (Ntsendwana *et al.*, 2012; Park *et al.*, 2009; Santos, 2015). Valores elevados de ΔE_p sugerem maior resistência (irreversibilidade) à transferência de íons envolvidos nas reações redox que ocorrem na superfície do eletrodo, pois favorece uma maior separação de picos. Ao compararmos os materiais observa-se que o eletrodo com o material AuSiO₂700/QTS apresenta uma melhor reversibilidade frente aos demais materiais (Lee *et al.*, 2013; Zhan *et al.*, 2017; Zheng *et al.*, 2016)

TABELA 5: Valores das correntes de pico anódico e catódico para os materiais em solução de K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹, $v = 40 \text{ mVs}^{-1}$.

Materiais	Corrente / μA		Potenciais / mV		$\Delta E_p / \text{mV}$
	i_{pa}	i_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	
Puro	0,6731	-2,5862	264,33	160,41	103,92
AuSiO₂300	1,8262	-2,9104	297,12	177,45	119,67
AuSiO₂700	2,7737	-3,3308	298,28	199,70	98,58

Foram realizadas medidas em diferentes velocidades de varredura utilizando os materiais em solução de K₃[Fe(CN)₆] 1,0 mmol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. A velocidade de varredura variou de 10 a 70 mV s⁻¹. São apresentados na Figura 21 os voltamogramas cíclicos e os respectivos valores de corrente de pico anódico e catódico em função da raiz quadrada da velocidade de varredura.

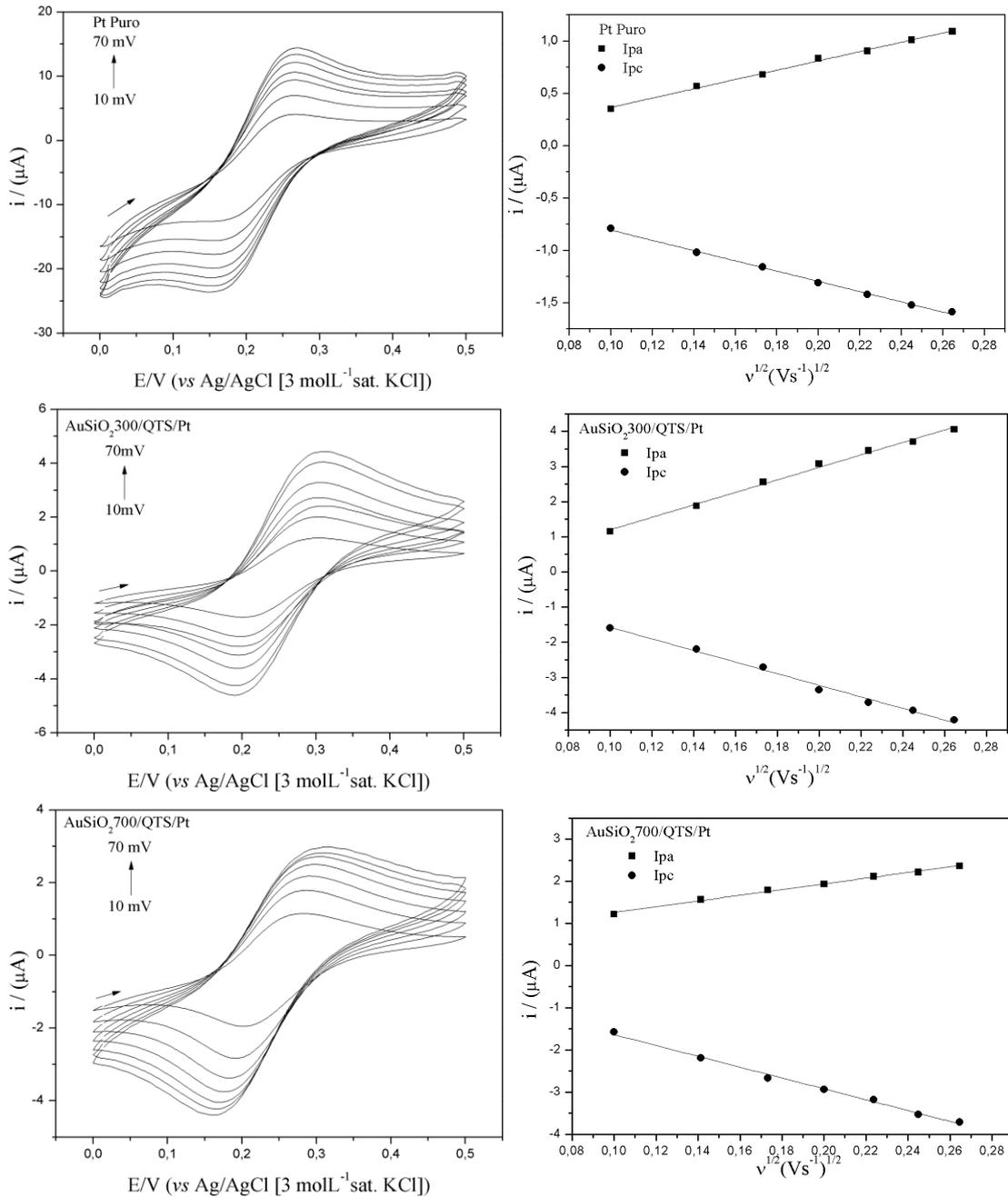
Verificou-se que a relação entre as correntes de pico de oxidação (I_{pa}) e as correntes de pico de redução (I_{pc}) com a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) é linear, essa dependência mostra que o processo é controlado por difusão (Lee *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2011).

A área efetiva do eletrodo é um parâmetro importante e pode ser determinada através de medidas de voltametria cíclica na presença do hexacianoferrato (III) de potássio, conforme Figura 21. Os resultados obtidos dos voltamogramas cíclicos, foram aplicados à equação de Randles-Sevcik (Wang, 2006):

$$i_p = (2,69 \times 10^5) n^{3/2} ACD^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Eq. 3}$$

onde, i_p é a corrente de pico (em A), n é o número de elétrons envolvido na reação redox, A é a área efetiva do eletrodo (em cm^2), C é a concentração da solução de hexacianoferrato (III) de potássio (em mmol cm^{-3}), D é o coeficiente de difusão da espécie ($5,49 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para o hexacianoferrato (III) de potássio (em $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$) (Lee *et al.*, 2013) e a v é a velocidade de varredura (em Vs^{-1}).

Figura 21: Voltamogramas cíclicos obtidos em velocidades de varreduras entre 10 e 70 mVs^{-1} , com a raiz quadrada da velocidade de varredura de potenciais para todos os eletrodos, em solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1,0 mmol L^{-1} em Na_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .



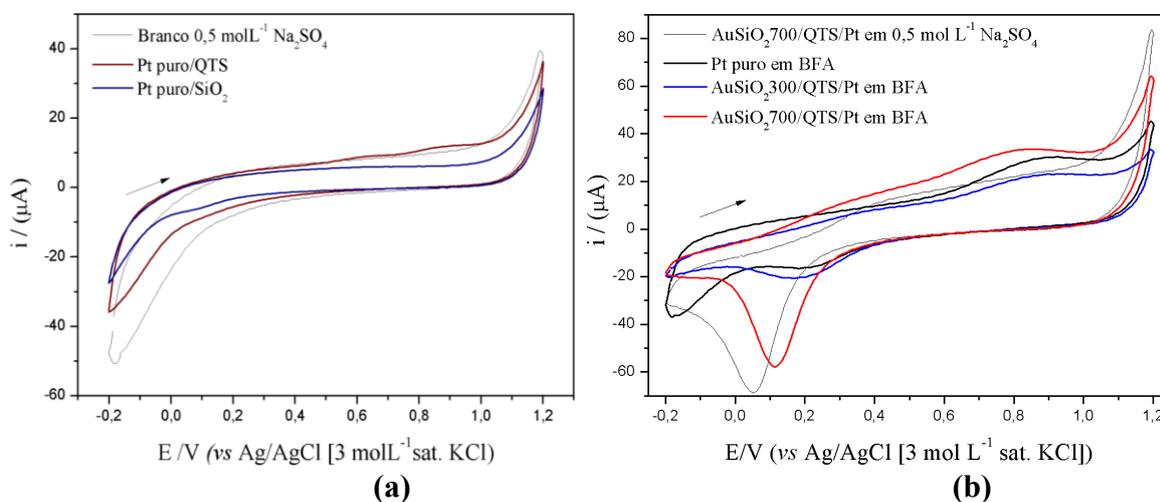
A área efetiva encontrada para os eletrodos foram de $0,0706 \text{ cm}^2$ para o eletrodo de platina, $0,2818 \text{ cm}^2$ para o material AuSiO_2300 e $0,1074 \text{ cm}^2$ para o material AuSiO_2700 . Observou-se que, com a modificação do eletrodo com os materiais, houve um aumento da área efetiva. Um aumento de área é interessante para sensores eletroquímicos, pois permite um maior número de sítios eletroativos proporcionando maior sensibilidade do mesmo (Akolekar e Bhargava, 2005; Kokunešoski *et al.*, 2010). A presença dos materiais oferece ao eletrodo uma maior área efetiva (Lee *et al.*, 2013; Santos, 2015; Wang *et al.*, 2011).

Os materiais AuSiO_2300 e AuSiO_2700 foram submetidos à medidas para avaliar seu desempenho eletroanalíticos. Para isso as técnicas de voltametria cíclica (VC) e voltametria de pulso diferencial (VPD) foram utilizadas.

4.3.1 Estudo da determinação eletroquímica do Bisfenol A (BFA)

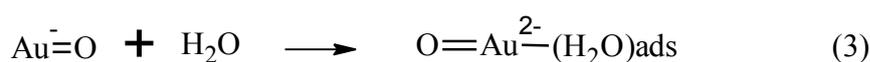
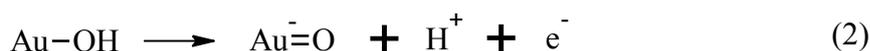
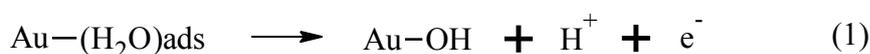
O estudo do comportamento eletroquímico de diferentes eletrodos na presença de BFA foi investigado por voltametria cíclica. Os voltamogramas dos materiais na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ de BFA em meio de sulfato de sódio $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 9,5) são apresentados na Figura 22.

Figura 22: Voltamogramas cíclicos dos materiais na presença e ausência de BFA: (a): (-) Branco ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4), (--) Pt/QTS, (---)Pt/SiO₂; (b): (-) Branco ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de Na_2SO_4), (--) Pt, (---) $\text{AuSiO}_2300/\text{QTS}/\text{Pt}$, (----) $\text{AuSiO}_2700/\text{QTS}/\text{Pt}$, em solução de BFA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), pH 9,5, e $v = 50 \text{ mV}$.



. Conforme apresentado na Figura 22, as nanoesferas de sílica e a quitosana não foram eficientes na oxidação do BFA (Figura 22a). Já os eletrodos de Pt, AuSiO₂300/QTS e AuSiO₂700/QTS apresentaram respostas significativas para a oxidação do BFA. Os eletrodos apresentaram valores de potencial de pico de oxidação em 0,923, 0,898 e 0,842 V, para o eletrodo de Pt, AuSiO₂300/QTS e AuSiO₂700/QTS (Figura 22b), respectivamente. Os voltamogramas cíclicos apresentaram um único pico de oxidação, isso indica que a reação de oxidação do BFA é um processo irreversível, tal comportamento está de acordo com os demais trabalhos descritos na literatura (Fan *et al.*, 2012; Ntsewana *et al.*, 2012; Shi *et al.*, 2017a; Su *et al.*, 2017; Tu *et al.*, 2009; Zheng *et al.*, 2016).

Um pico de redução também é observado em 0,183 V, 0,168 V e 0,118 V, para os eletrodos de Pt, AuSiO₂300/QTS e AuSiO₂700/QTS, respectivamente. Nota-se que ocorre a formação de um pico de redução em 0,048 V quando o eletrodo AuSiO₂700/QTS é medido no branco, pode-se inferir que são do óxidos de ouro formados na superfície do eletrodo, conforme descrito na literatura. Estes picos encontram-se no mesmo potencial que os descritos para o ouro. Segundo Plowman e colaboradores (2014), ocorre eletroformação de óxidos de ouro na superfície dos eletrodos para a solução (reações 1, 2 e 3), conforme descrito (Burke, Ahern e O'Mullane, 2002; Sievers, Hasse e Scholz, 2012; Wang *et al.*, 2013)

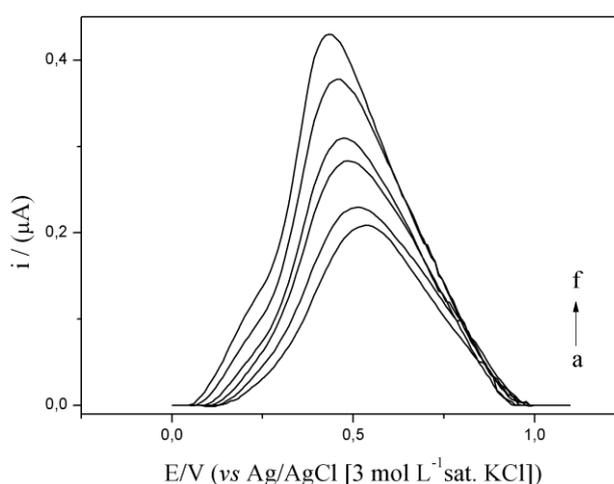


Tais resultados demonstram que a presença de nanopartículas de Au melhora o desempenho eletroanalítico do eletrodo modificado, o que sugere que este material pode ser adequado para a determinação de BFA. É interessante que o sensor seja capaz de detectar o analito no potencial mais próximo de zero possível. Isso reduz o risco da oxidação de possíveis interferentes. O eletrodo com o material AuSiO₂700/QTS foi o que apresentou uma maior corrente de pico de oxidação e um menor potencial de oxidação do BFA, portanto, as demais medidas foram realizadas somente com este material.

4.3.2 Concentração de eletrólito e influência do pH

Um estudo da variação da concentração de eletrólito em BFA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi realizado, em que foi possível observar que ocorreu um aumento de corrente de pico de oxidação significativo, bem como um deslocamento negativo do potencial de pico de oxidação, quando a concentração de Na_2SO_4 variou de $0,01$ a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, o que indica que a concentração de eletrólito influencia na resposta voltamétrica, além de melhorar o sinal de resposta do eletrodo. A medida foi realizada por voltametria de pulso diferencial (VPD) e os voltamogramas são apresentados na Figura 23.

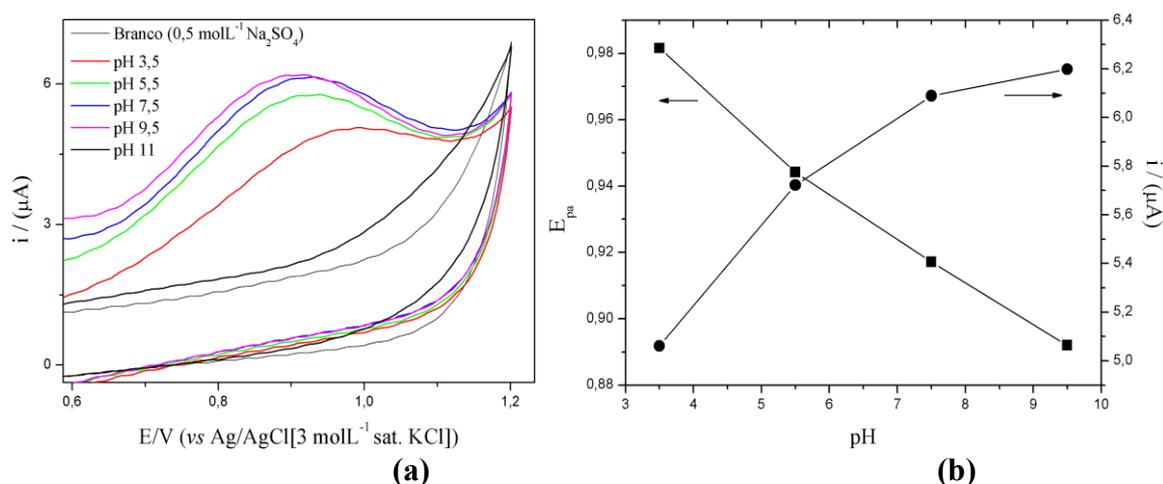
Figura 23: Estudo da variação da concentração de Na_2SO_4 em BFA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$: (a) branco em $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; (b) $0,01 \text{ mol L}^{-1}$; (c) $0,05 \text{ mol L}^{-1}$; (d) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$; (e) $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ e (f) $0,50 \text{ mol L}^{-1}$.



Assim, definiu-se que a concentração de Na_2SO_4 ideal foi de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, e todas as outras medidas voltamétricas foram realizadas nesta concentração de eletrólito.

O comportamento eletroquímico em meio aquoso para o BFA foi realizado por voltametria cíclica (VC) em uma faixa de pH de 3,5 a 9,5. A corrente de pico de oxidação do BFA sofre influência do pH da solução, como apresentado na Figura 24. Nota-se um aumento da corrente de pico de oxidação e uma redução do potencial de oxidação com o aumento de pH, em todos os materiais. Este comportamento está de acordo com o descrito na literatura (Fan *et al.*, 2012; Ntsendwana *et al.*, 2012; Zhan *et al.*, 2017). O BFA apresenta um pK_a de 9,73, ou seja, sua dissociação é favorecida em pH mais alcalino (Figura 24a). Com isso, o BFA não dissociado pode ser melhor adsorvido do que o BFA dissociado (Su *et al.*, 2017).

Figura 24: (a) e voltamograma cíclico do comportamento eletroquímico do BFA 1×10^{-5} mol L^{-1} (Na_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1}) em diferentes valores de pH: 3,5; 5,5; 7,5; 9,5 e 11, $v = 50$ mV Gráficos da variação da corrente de pico e potencial de oxidação em função do pH para o eletrodo AuSiO₂700/QTS; (b) Gráficos da variação da corrente de pico e potencial de oxidação em função do pH para o eletrodo AuSiO₂700/QTS.



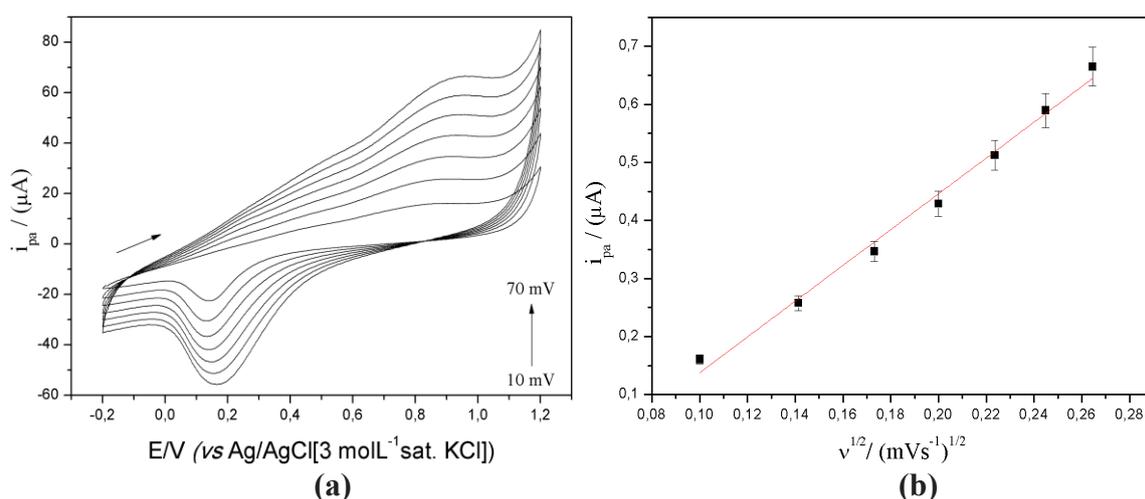
Considerando que o aumento de pH, favorece o deslocamento da reação no sentido da oxidação do BFA, visto que ocorre consumo de H^+ (Su *et al.*, 2017; Yin, Cui, *et al.*, 2010; Zhan *et al.*, 2017), o pH do meio foi definido em 9,5 na tentativa de obter uma melhor desempenho do eletrodo como sensor.

A relação entre o potencial de oxidação (E_{pa}) e pH também foi apresentada na Figura 24b, e um deslocamento linear de E_{pa} em direção ao potencial negativo com o aumento do pH indicou que os prótons estavam diretamente envolvidos na oxidação do BFA, indicando que o número de transferência de elétrons é acompanhado por um número igual de prótons na reação do eletrodo, assim com o aumento do pH ocorre um consumo de H^+ , deslocando a reação no sentido da oxidação (Ntsendwana *et al.*, 2012; Yin, Cui, *et al.*, 2010; Yin, Zhou, *et al.*, 2010).

4.3.3 Variação da Velocidade de Varredura

O mecanismo eletroquímico do BFA na interface do eletrodo pode ser estudado a partir da relação entre corrente de pico e velocidade de varredura. A Figura 25, apresenta os voltamogramas de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de BFA em diferentes velocidades de varredura, de 10 a 70 mVs^{-1} para o eletrodo $\text{AuSiO}_2/700/\text{QTS}$. A relação entre a corrente de pico de oxidação (i_{pa} / μA) e a raiz quadrada da taxa de varredura ($v^{1/2}$ / (mVs^{-1})), também foi investigada.

Figura 25: Voltamograma cíclico da variação da velocidade de varredura para o eletrodo $\text{AuSiO}_2/700/\text{QTS}$: (a) VC da velocidade de varredura e (b) gráfico de i_{pa} em função de $v^{1/2}$, na presença de BFA $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Na_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), pH 9,5.



Analisando a Figura 25, observa-se que, com o aumento da velocidade de varredura, ocorre um aumento de corrente de pico e um pequeno deslocamento do potencial de pico de oxidação para um potencial mais positivo, comportamento característico de processos irreversíveis (Su *et al.*, 2017; Wang *et al.*, 2011; Yin, Zhou, *et al.*, 2010). Nota-se que a corrente de pico aumentou linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura na faixa de 10 a 70 mVs^{-1} como expressa da seguinte equação 4:

$$i / (\mu\text{A}) = - 0,1704 (\pm 0,0251) + 3,0814 (\pm 0,1257) v^{1/2} / (\text{mVs}^{-1}), \quad R^2 = 0,9901 \quad \text{Eq.4}$$

Isso indica que a oxidação do BFA sobre o eletrodo $\text{AuSiO}_2/700/\text{QTS}$ é um processo controlado por difusão (Santana *et al.*, 2017; Shi *et al.*, 2017; Tanaka *et al.*, 2002). Com o aumento da velocidade de varredura, E_{pa} variou positivamente numa relação linear, desta

forma, a relação entre o potencial de pico anódico (E_{pa}) e o logaritmo natural da velocidade de varredura ($\ln v$) também foi explorada, e apresentou a equação 5:

$$E_{pa} / (V) = 1,1164 (\pm 0,0241) + 0,0596 (\pm 0,0070) \ln v, \quad R^2 = 0,9227 \quad \text{Eq. 5}$$

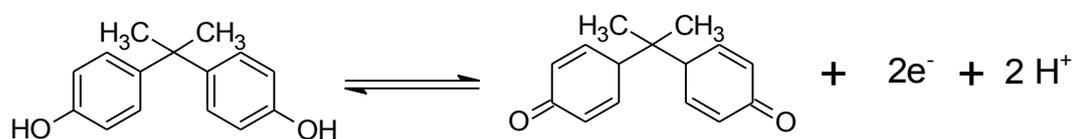
Para um processo de eletrodo totalmente irreversível, a relação entre E_{pa} e $\ln v$ é expressa pela equação Laviron (Laviron, 1974; Santana *et al.*, 2017; Shi *et al.*, 2017a):

$$E_{pa} = E^0 + \left(\frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln \left(\frac{RT k^0}{\alpha n F} \right) + \left(\frac{RT}{\alpha n F} \right) \ln v \quad \text{Eq. 6}$$

onde α é o coeficiente de transferência de elétrons, k^0 é a constante de taxa padrão da reação, n é o número de transferência de elétrons envolvido reação redox, v é velocidade de varredura e E^0 é o potencial formal. Os outros símbolos têm seus significados usuais. Assim, o valor de αn pode ser calculado a partir da inclinação de E_{pa} - $\ln v$. Para o eletrodo proposto, a inclinação é de 0,0596 ($\pm 0,0070$), portanto, o valor de αn foi calculado como sendo 0,991 (tomando $T = 298$ K, $R = 8,314$ J mol⁻¹ K⁻¹ e $F = 96480$ C). De acordo com a literatura, α é definido como 0,5 no processo de eletrodo totalmente irreversível (Ghanam, Lahcen e Amine, 2017; Santana *et al.*, 2017; Tanaka *et al.*, 2002).

Assim, o número de elétrons (n) transferidos na oxidação do BFA é 1,982, aproximadamente 2. Com base no resultado obtido na relação entre E_{pa} e pH, em que o número de elétrons e prótons envolvidos no processo de oxidação do BFA é igual, logo a oxidação do BFA na superfície do eletrodo AuSiO₂700/QTS é um processo que envolve a transferência de dois elétrons e dois prótons, como descrito na Figura 26.

Figura 26: Reação de oxidação do Bisfenol A

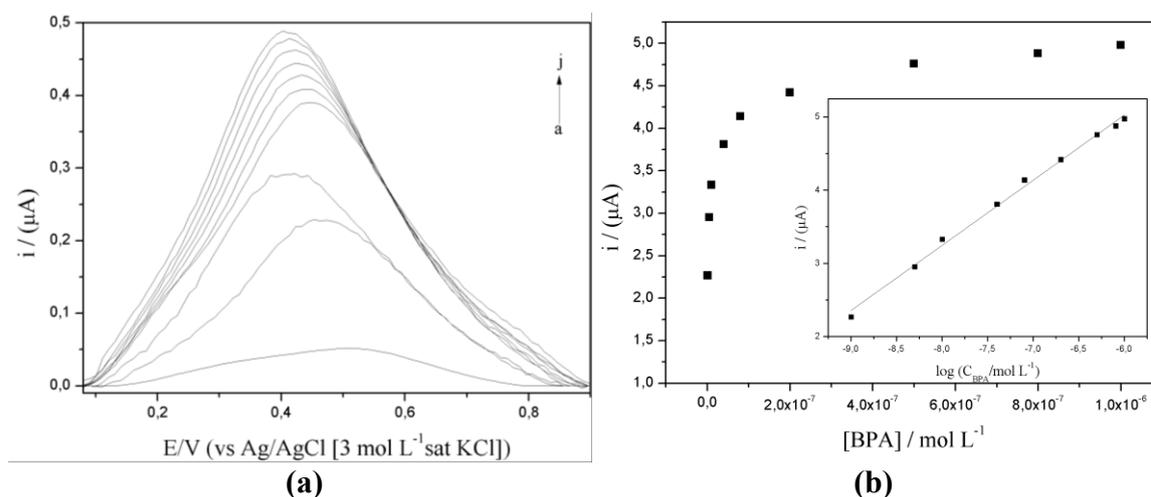


4.3.4 Desempenho Analítico

O desempenho analítico do material AuSiO₂700/QTS como sensor na detecção de BFA, foi realizado mediante a adição de alíquotas de solução do analito ao eletrólito suporte.

Foram realizadas medidas de voltametria de pulso diferencial (VPD) sob condições otimizadas de análise. A Figura 27a apresenta os voltamogramas de VPD para as diferentes concentrações do analito. Notou-se que a intensidade da corrente aumentou em proporção logarítmica com o aumento da concentração de BFA no intervalo de 1,0 a 1000 nmol L⁻¹. A curva analítica de corrente vs logaritmo da concentração de BFA (mol L⁻¹) foi construída, Figura 27b:

Figura 27: (a) Voltamograma de pulso diferencial em diferentes concentrações de BFA para o eletrodo AuSiO₂700/QTS: (a) branco, (b) 0,001; (c) 0,005; (d) 0,010; (e) 0,040; (f) 0,080; (g) 0,200; (h) 0,500; (i) 0,800 e (j)1,000 μmol L⁻¹ em Na₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ como eletrólito suporte e pH= 9,5. (b) Curva analítica para BFA (n = 3).



Para este intervalo de concentração obteve-se uma curva analítica com boa linearidade ($R^2 = 0,995$) e sensibilidade de $0,8911 (\pm 0,0224)$ $\cdot \log (C_{\text{BFA}} / \text{mol L}^{-1})$. A seguinte equação de correlação representa a curva obtida:

$$i_p / (\mu\text{A}) = 10,374 (\pm 0,1631) + 0,8911 (\pm 0,0224) \cdot \log (C_{\text{BFA}} / \text{mol L}^{-1}) \quad R^2 = 0,995 \quad \text{Eq.7}$$

Para o limite de detecção do método (LD) utilizou os dados da curva analítica (Lee *et al.*, 2013; Wang *et al.*, 2013; Zhan *et al.*, 2017). Tal método representa a menor concentração em que uma substância possa ser detectada com confiabilidade. Desta forma, o eletrodo apresentou um LD de 1,0 nmol L⁻¹.

Na Tabela 6 é possível comparar os valores obtidos com o sensor proposto AuSiO₂700, frente a outros materiais descritos na literatura. O AuSiO₂700 apresentou limite

de detecção na mesma ordem de grandeza dos materiais com menores valores de LD. Além disso, o material apresentou uma ampla faixa de medição dentre os materiais descritos, o que torna este material interessante quando se deseja trabalhar com grande variação concentrações do analito de interesse.

TABELA 6: Comparação entre os parâmetros do sensor proposto e outros métodos eletroanalíticos descritos na literatura para detecção de BFA.

Materiais	Região linear	Limite de Detecção	Técnica	Referência
AuSiO ₂ 700	1,0 a 1000 nmol L ⁻¹	1,0 nmol L ⁻¹	VPD	Este trabalho
AuPdNPs/GNs	0,05 a 10 μmol L ⁻¹	8,00 nmol L ⁻¹	VPD	(Su <i>et al.</i> , 2017)
CS/N-GS/GCE	0,01 a 1,30 μmol L ⁻¹	5,00 nmol L ⁻¹	AMP	(Fan <i>et al.</i> , 2012)
LDH/GCE	0,01 a 1,05 μmol L ⁻¹	5,00 nmol L ⁻¹	VPD	(Yin, Cui, <i>et al.</i> , 2010)
Pt/PDDA-DMP/GCE	5,00 a 30,0 μmol L ⁻¹	0,60 μmol L ⁻¹	VPD	(Zheng <i>et al.</i> , 2016)
Grafeno/GCE	0,05 a 1,00 μmol L ⁻¹	0,047 μmol L ⁻¹	VPD	(Ntsendwana <i>et al.</i> , 2012)
Cu ₂ O-rGO	0,10 a 80,0 μmol L ⁻¹	0,053 μmol L ⁻¹	VC	(Shi <i>et al.</i> , 2017)
SBA-MIP	0,10 a 500 μmol L ⁻¹	0,032 μmol L ⁻¹	VC	(Wang <i>et al.</i> , 2011)
ELDH/GCE	0,02 a 1,51 μmol L ⁻¹	6,8 nmol L ⁻¹	VPD	(Zhan <i>et al.</i> , 2017)

5. CONCLUSÃO

As nanoesferas de sílica foram sintetizadas com êxito, o que pôde ser confirmado nas micrografias de MEV. Sendo possível observar a sua morfologia bem definida, a formação de agregados de nanoesferas.

Os nanocompósitos (AuSiO_2300 e AuSiO_2700) foram sintetizadas pelo método de deposição por precipitação utilizando ureia e HAuCl_4 como precursor de ouro. O tratamento térmico foi uma etapa determinante na formação das nanopartículas. A caracterização destes materiais foi realizada por MEV, MET, UV-Vis e DRX. Foi possível observar que a temperatura de calcinação favorece a agregação das partículas, o que favorece um aumento no tamanho das nanopartículas

Os materiais AuSiO_2300 e AuSiO_2700 apresentaram atividade eletrocatalítica para a oxidação dos Bisfenol A. Dentre os materiais, o AuSiO_2700 , foi o que apresentou melhor desempenho entre os materiais testados, com um maior valor de corrente de pico e um menor potencial de pico de oxidação.

O eletrodo modificado com $\text{AuSiO}_2700/\text{QTS}$ exibiu uma resposta linear para detecção de Bisfenol A na faixa de 1,0 a 1000 nmol L^{-1} , com limite de detecção de 1,0 nmol L^{-1} . Tais valores estão na mesma ordem de grandeza de outros materiais descritos na literatura e ampla faixa de concentração, mostrando que o material possui potencial de aplicação como sensor de Bisfenol A.

6. REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

- AKOLEKAR, D. B.; BHARGAVA, S. K. Investigations on gold nanoparticles in mesoporous and microporous materials. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 236, n. 1, p. 77–86, 18 jul. 2005.
- AL-OWEINI, R.; EL-RASSY, H. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)₄ and R''Si(OR')₃ precursors. **Journal of Molecular Structure**, v. 919, n. 1, p. 140–145, 17 fev. 2009.
- ANVISA. **Bisfenol A - Anvisa**. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/alimentos/embalagens/bisfenol-a>>. Acesso em: 26 fev. 2019.
- ANVISA, A. N. D. V. S. **RESOLUÇÃO - RDC Nº 17, DE 17 DE MARÇO DE 2008**. Disponível em: <http://file.abiplast.org.br/download/2017/Res-RDC-17_17marco2008.pdf>. Acesso em: 27 fev. 2019.
- _____. **RESOLUÇÃO - RDC Nº 41, DE 16 DE SETEMBRO DE 2011**. Disponível em: <http://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/anvisa/2011/res0041_16_09_2011.html>. Acesso em: 27 fev. 2019.
- BERNARDO, P. E. M.; NAVAS, S. A.; MURATA, L. T. F. Bisphenol A: Review on its use in the food packaging, exposure and toxicity. n. 75, p. 11, 31 mar. 2015.
- BESERRA, M. R. *et al.* O Bisfenol A: Sua Utilização e a Atual Polêmica em Relação aos Possíveis Danos à Saúde Humana. **Revista Eletrônica TECCEN**, v. 5, n. 1, p. 37–46, 2012.
- BHARATHI, S.; NOGAMI, M.; IKEDA, S. Novel Electrochemical Interfaces with a Tunable Kinetic Barrier by Self-Assembling Organically Modified Silica Gel and Gold Nanoparticles. **Langmuir**, v. 17, n. 1, p. 1–4, 1 jan. 2001.
- BHATNAGAR, A.; ANASTOPOULOS, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. **Chemosphere**, v. 168, p. 885–902, 1 fev. 2017.
- BURKE, L. D.; AHERN, A. J.; O'MULLANE, A. P. High energy states of gold and their importance in electrocatalytic processes at surfaces and interfaces. **Gold Bulletin**, v. 35, n. 1, p. 3–10, 1 mar. 2002.
- CAO, H. *et al.* Fabrication of cyclodextrin-functionalized superparamagnetic Fe₃O₄/amino-silane core-shell nanoparticles via layer-by-layer method. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 18, p. 7974–7980, 30 jun. 2009.
- CASERTA, D. *et al.* Impact of endocrine disruptor chemicals in gynaecology. **Human Reproduction Update**, v. 14, n. 1, p. 59–72, 1 jan. 2008.
- COURA, <P>MARIANA F. *et al.* Como obter nanopartículas de ouro usando suco de limão? **Química Nova**, v. 41, n. 5, p. 533–539, 2018.

- DIAMANTI-KANDARAKIS, E. *et al.* Endocrine-Disrupting Chemicals: An Endocrine Society Scientific Statement. **Endocrine Reviews**, v. 30, n. 4, p. 293–342, 1 jun. 2009.
- DONG, Z. *et al.* Ni@Pd core–shell nanoparticles modified fibrous silica nanospheres as highly efficient and recoverable catalyst for reduction of 4-nitrophenol and hydrodechlorination of 4-chlorophenol. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 372–380, 1 jan. 2015.
- FAN, H. *et al.* Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets. **Analytica Chimica Acta**, v. 711, p. 24–28, 20 jan. 2012.
- FAN, J. *et al.* Rapid and high-capacity immobilization of enzymes based on mesoporous silicas with controlled morphologies. **Chemical Communications**, v. 0, n. 17, p. 2140–2141, 8 ago. 2003.
- FARTAS, F. M. *et al.* Biosensor Based on Tyrosinase Immobilized on Graphene-Decorated Gold Nanoparticle/Chitosan for Phenolic Detection in Aqueous. **Sensors**, v. 17, n. 5, p. 1132, maio 2017.
- FATTORI, N. *et al.* Ion-Exchange Properties of Imidazolium-Grafted SBA-15 toward AuCl₄⁻ Anions and Their Conversion into Supported Gold Nanoparticles. **Langmuir**, v. 28, n. 27, p. 10281–10288, 10 jul. 2012.
- FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 381–389, maio 2003.
- GEENS, T. *et al.* A review of dietary and non-dietary exposure to bisphenol-A. **Food and Chemical Toxicology**, v. 50, n. 10, p. 3725–3740, 1 out. 2012.
- GHANAM, A.; LAHCEN, A. A.; AMINE, A. Electroanalytical determination of Bisphenol A: Investigation of electrode surface fouling using various carbon materials. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 789, p. 58–66, 15 mar. 2017.
- GOLOUBKOVA, T.; SPRITZER, P. M. Xenoestrogênios: o exemplo do bisfenol-A. **Arquivos Brasileiros de Endocrinologia & Metabologia**, v. 44, n. 4, p. 323–330, ago. 2000.
- GUALTEROS, J. A. D. *et al.* Synthesis of highly dispersed gold nanoparticles on Al₂O₃, SiO₂, and TiO₂ for the solvent-free oxidation of benzyl alcohol under low metal loadings. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 1, p. 238–251, 1 jan. 2019.
- GUPTA, R. *et al.* Gold nanoparticles decorated mesoporous silica microspheres: A proficient electrochemical sensing scaffold for hydrazine and nitrobenzene. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 239, p. 970–978, 1 fev. 2017.

- GUTIÉRREZ, L.-F.; HAMOUDI, S.; BELKACEMI, K. Synthesis of Gold Catalysts Supported on Mesoporous Silica Materials: Recent Developments. **Catalysts**, v. 1, n. 1, p. 97–154, dez. 2011.
- HOU, C. *et al.* A novel and sensitive electrochemical sensor for bisphenol A determination based on carbon black supporting ferroferric oxide nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 144, p. 324–331, 20 out. 2014.
- HRAPOVIC, S. *et al.* Metallic Nanoparticle–Carbon Nanotube Composites for Electrochemical Determination of Explosive Nitroaromatic Compounds. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 15, p. 5504–5512, 1 ago. 2006.
- HU, Y. *et al.* Chitosan gel incorporated peptide-modified AuNPs for sustained drug delivery with smart pH responsiveness. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 5, n. 6, p. 1174–1181, 8 fev. 2017.
- ITOH, T. *et al.* Production of l-theanine using glutaminase encapsulated in carbon-coated mesoporous silica with high pH stability. **Biochemical Engineering Journal**, v. 68, p. 207–214, 15 out. 2012.
- JANATOVA, A. *et al.* Long-term antifungal activity of volatile essential oil components released from mesoporous silica materials. **Industrial Crops and Products**, v. 67, p. 216–220, 1 maio 2015.
- JR, M. A. M.; SANTOS, L. S. S.; NOGUEIRA, M. DO C. G. E A. F. Preparação de nanopartículas de prata e ouro: um método simples para a introdução da nanociência em laboratório de ensino. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1872–1878, 2012.
- JUNG KIM, H. *et al.* Bisindole anchored mesoporous silica nanoparticles for cyanide sensing in aqueous media. **Chemical Communications**, v. 47, n. 39, p. 10918–10920, 2011.
- KANG, T.-F. *et al.* Methyl parathion sensors based on gold nanoparticles and Nafion film modified glassy carbon electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 145, n. 1, p. 104–109, 4 mar. 2010.
- KOKUNEŠOSKI, M. *et al.* Synthesis and surface characterization of ordered mesoporous silica SBA-15. **Materials Chemistry and Physics**, v. 124, n. 2, p. 1248–1252, 1 dez. 2010.
- LAVIRON, E. Adsorption, autoinhibition and autocatalysis in polarography and in linear potential sweep voltammetry. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 52, n. 3, p. 355–393, 25 maio 1974.
- LEE, B.-E. *et al.* Prenatal bisphenol A and birth outcomes: MOCEH (Mothers and Children’s Environmental Health) study. **International Journal of Hygiene and Environmental Health**, v. 217, n. 2, p. 328–334, 1 mar. 2014.

- LEE, K. *et al.* Morphology-controlled mesoporous SiO₂ nanorods for efficient scaffolds in organo-metal halide perovskite solar cells. **Chemical Communications**, v. 52, n. 22, p. 4231–4234, 2016.
- LEE, S.-Y. *et al.* A Cyclic Voltammetric Study of Electrodes for Reverse Electrodialysis. **Journal of the Korean Electrochemical Society**, v. 16, n. 3, p. 145–150, 2013.
- LI, H. *et al.* Ultrasound-Assisted Polyol Method for the Preparation of SBA-15-Supported Ruthenium Nanoparticles and the Study of Their Catalytic Activity on the Partial Oxidation of Methane. **Langmuir**, v. 20, n. 19, p. 8352–8356, 1 set. 2004.
- LIMA, C. A. DE *et al.* Silver nanoparticle-modified electrode for the determination of nitro compound-containing pesticides. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 10, p. 2595–2606, 1 abr. 2016.
- LIU, X. *et al.* Preparation and characterization of amino–silane modified superparamagnetic silica nanospheres. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 270, n. 1, p. 1–6, 1 mar. 2004.
- LU, Q. *et al.* An electrogenerated chemiluminescence sensor based on gold nanoparticles@C60 hybrid for the determination of phenolic compounds. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 60, p. 325–331, 15 out. 2014.
- LUO, X. *et al.* Application of Nanoparticles in Electrochemical Sensors and Biosensors. **Electroanalysis**, v. 18, n. 4, p. 319–326, 1 fev. 2006.
- MA, C. Y. *et al.* Catalytic oxidation of benzyl alcohol on Au or Au–Pd nanoparticles confined in mesoporous silica. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 92, n. 1, p. 202–208, 19 out. 2009.
- MARAKATTI, V. S.; PETER, S. C. Nickel–antimony nanoparticles confined in SBA-15 as highly efficient catalysts for the hydrogenation of nitroarenes. **New Journal of Chemistry**, v. 40, n. 6, p. 5448–5457, 7 jun. 2016.
- MEKARU, H.; LU, J.; TAMANOI, F. Development of mesoporous silica-based nanoparticles with controlled release capability for cancer therapy. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Multifunctional Nanodevices and Nanobots for Bioimaging, Cancer Diagnosis/Therapy, Stem Cell Therapy, and Regenerative Medicine. v. 95, p. 40–49, 1 dez. 2015.
- MENEZES, E. W. DE *et al.* Gold nanoparticle/charged silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO₂ surface applied on the electrooxidation of nitrite. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 12, p. 3703–3713, 1 dez. 2012.
- MNIF, W. *et al.* Effect of Endocrine Disruptor Pesticides: A Review. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 8, n. 6, p. 2265–2303, jun. 2011.

- MONTAGNER, É. [UNESP. Determinação de bisfenol A em água : uma investigação na cidade de Campo Grande - MS. **Aleph**, p. 169 f. : il., color., grafs., tabs., 15 out. 2010.
- MORAES, F. C. DE. Nanotubos de carbono no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. 27 ago. 2010.
- NASCIMENTO, V. B.; ANGNES, L. Eletrodos fabricados por “silk-screen”. **Química Nova**, v. 21, n. 5, out. 1998.
- NIKABADI, H. R. *et al.* Gradual growth of gold nanoseeds on silica for SiO₂@gold homogeneous nano core/shell applications by the chemical reduction method. **Physica Scripta**, v. 87, n. 2, p. 025802, jan. 2013.
- NTSENDWANA, B. *et al.* Electrochemical Detection of Bisphenol A Using Graphene-Modified Glassy Carbon Electrode. **Int. J. Electrochem. Sci.**, v. 7, p. 12, 2012.
- OLIVEIRA, R. L. *et al.* On the Stabilization of Gold Nanoparticles over Silica-Based Magnetic Supports Modified with Organosilanes. **Chemistry – A European Journal**, v. 17, n. 16, p. 4626–4631, 2011.
- OLIVEIRA, R. L.; KIYOHARA, P. K.; ROSSI, L. M. High performance magnetic separation of gold nanoparticles for catalytic oxidation of alcohols. **Green Chemistry**, v. 12, n. 1, p. 144–149, 1 jan. 2010.
- PARALE, V. G. *et al.* Facile synthesis of hydrophobic, thermally stable, and insulative organically modified silica aerogels using co-precursor method. **Ceramics International**, v. 44, n. 4, p. 3966–3972, 1 mar. 2018.
- PARK, J.-H. *et al.* Biodegradable luminescent porous silicon nanoparticles for *in vivo* applications. **Nature Materials**, v. 8, n. 4, p. 331–336, abr. 2009.
- PONTELLI, R. C. N.; NUNES, A. A.; OLIVEIRA, S. V. W. B. DE. Impacto na saúde humana de disruptores endócrinos presentes em corpos hídricos: existe associação com a obesidade? **Ciência & Saúde Coletiva**, v. 21, n. 3, p. 753–766, mar. 2016.
- RAGAVAN, K. V.; RASTOGI, N. K.; THAKUR, M. S. Sensors and biosensors for analysis of bisphenol-A. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, Modern Food Analysis and Foodomics. v. 52, p. 248–260, 1 dez. 2013.
- R. CASTILLO, R.; BAEZA, A.; VALLET-REGÍ, M. Recent applications of the combination of mesoporous silica nanoparticles with nucleic acids: development of bioresponsive devices, carriers and sensors. **Biomaterials Science**, v. 5, n. 3, p. 353–377, 2017.
- REIS, F. V. E. DOS [UNESP. Síntese e caracterização de nanoesferas de sílica monodispersas para obtenção de filmes. **Aleph**, p. 115 f. : il., 8 jun. 2011.

- RIBES, S. *et al.* Eugenol and thymol immobilised on mesoporous silica-based material as an innovative antifungal system: Application in strawberry jam. **Food Control**, v. 81, p. 181–188, 1 nov. 2017.
- ROCHESTER, J. R. Bisphenol A and human health: A review of the literature. **Reproductive Toxicology**, v. 42, p. 132–155, 1 dez. 2013.
- ROSSETO, R.; SANTOS, Á. C. M. A. DOS; GALEMBECK, F. Hydrous non-crystalline phosphates: structure, function and a new white pigment. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 8, p. 1465–1472, dez. 2006.
- RUIZ-RICO, M. *et al.* Protective effect of mesoporous silica particles on encapsulated folates. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 105, p. 9–17, 1 ago. 2016.
- SANTANA, E. R. *et al.* An original ferroferric oxide and gold nanoparticles-modified glassy carbon electrode for the determination of bisphenol A. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 487–496, 1 mar. 2017.
- SANTOS, J. F. L. *et al.* RESSONÂNCIA DE PLASMON DE SUPERFÍCIE LOCALIZADO E APLICAÇÃO EM BIOSSENSORES E CÉLULAS SOLARES. **Química Nova**, v. 39, n. 9, p. 1098–1111, nov. 2016.
- SANTOS, L. S. S. DOS. Síntese de nanopartículas de ouro suportadas em sílicas mesoporosas funcionalizadas com cloreto de 3-n-propilpiridínio e sua aplicação em sensores eletroquímicos. 2015.
- SASIDHARAN, M. *et al.* Synthesis, characterization and application for lithium-ion rechargeable batteries of hollow silica nanospheres. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 36, p. 13881–13888, 2011.
- SATYANARAYANA, M. *et al.* Biopolymer Stabilized Nanogold Particles on Carbon Nanotube Support as Sensing Platform for Electrochemical Detection of 5-Fluorouracil *in vitro*. **Electrochimica Acta**, v. 178, p. 608–616, 1 out. 2015.
- SCHUG, T. T. *et al.* Endocrine disrupting chemicals and disease susceptibility. **The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology**, Special Issue on Steroid Metabolism in Marine Organisms. v. 127, n. 3, p. 204–215, 1 nov. 2011.
- SHI, R. *et al.* An electrochemical bisphenol A sensor based on one step electrochemical reduction of cuprous oxide wrapped graphene oxide nanoparticles modified electrode. **Talanta**, v. 169, p. 37–43, 1 jul. 2017.
- SIEVERS, G.; HASSE, U.; SCHOLZ, F. The effects of pretreatment of polycrystalline gold with OH• radicals on the electrochemical nucleation and growth of platinum. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 4, p. 1663–1673, 1 abr. 2012.

- SLOWING, I. I. *et al.* Mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Biosensing Applications. **Advanced Functional Materials**, v. 17, n. 8, p. 1225–1236, 21 maio 2007.
- SLOWING, I. I. *et al.* Mesoporous silica nanoparticles as controlled release drug delivery and gene transfection carriers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, Inorganic Nanoparticles in Drug Delivery. v. 60, n. 11, p. 1278–1288, 17 ago. 2008.
- SRIVASTAVA, R.; CHOI, M.; RYOO, R. Mesoporous materials with zeolite framework: remarkable effect of the hierarchical structure for retardation of catalyst deactivation. **Chemical Communications**, v. 0, n. 43, p. 4489–4491, 31 out. 2006.
- SU, B. *et al.* A sensitive bisphenol A voltammetric sensor relying on AuPd nanoparticles/graphene composites modified glassy carbon electrode. **Talanta**, v. 166, p. 126–132, 1 maio 2017.
- SUN, F. *et al.* Recent advances and progress in the detection of bisphenol A. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 408, n. 25, p. 6913–6927, 1 out. 2016.
- SUN, L.-B.; LIU, X.-Q.; ZHOU, H.-C. Design and fabrication of mesoporous heterogeneous basic catalysts. **Chemical Society Reviews**, v. 44, n. 15, p. 5092–5147, 2015.
- SUNIL SEKHAR, A. C.; VINOD, C. P. Gold Incorporated Mesoporous Silica Thin Film Model Surface as a Robust SERS and Catalytically Active Substrate. **Molecules**, v. 21, n. 5, p. 667, maio 2016.
- TANAKA, S. *et al.* Electrochemical decomposition of bisphenol A using Pt/Ti and SnO₂/Ti anodes. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 2, p. 197–201, 1 fev. 2002.
- TEEGUARDEN, J. G.; HANSON-DRURY, S. A systematic review of Bisphenol A “low dose” studies in the context of human exposure: a case for establishing standards for reporting “low-dose” effects of chemicals. **Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association**, v. 62, p. 935–948, dez. 2013.
- T. GIBSON, L. Mesosilica materials and organic pollutant adsorption: part A removal from air. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 15, p. 5163–5172, 2014.
- TOMA, H. E.; BONIFÁCIO, L. DA S.; ANAISSI, F. J. From colors to inexistent colors: a reflection on electronic spectra and chromatic effects. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 897–900, out. 2005.
- TORRES-SALAS, P. *et al.* Immobilized Biocatalysts: Novel Approaches and Tools for Binding Enzymes to Supports. **Advanced Materials**, v. 23, n. 44, p. 5275–5282, 23 nov. 2011.

TRINDADE, M. A. M. E T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. **Química Nova**, v. 35, n. 7, p. 1434–1446, 2012.

TU, X. *et al.* Electroanalysis of Bisphenol A at a Multiwalled Carbon Nanotubes-gold Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 22, p. 2491–2494, 2009.

UCHÔA, A. F. J. **Síntese de sílica mesoporosa SBA 15 funcionalizada para teste de sorção de metais pesados.** Disponível em: <<http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/17263>>.

VANDENBERG, L. N. *et al.* Hormones and Endocrine-Disrupting Chemicals: Low-Dose Effects and Nonmonotonic Dose Responses. **Endocrine Reviews**, v. 33, n. 3, p. 378–455, 1 jun. 2012.

VATHYAM, R. *et al.* Improving the Adsorption and Release Capacity of Organic-Functionalized Mesoporous Materials to Drug Molecules with Temperature and Synthetic Methods. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, n. 27, p. 13135–13150, 14 jul. 2011.

VILARRASA-GARCÍA, E. *et al.* CO₂ adsorption on APTES functionalized mesocellular foams obtained from mesoporous silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 187, p. 125–134, 15 mar. 2014.

WANG, J. **Analytical Electrochemistry, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New Jersey.** Disponível em: <<https://www.wiley.com/en-us/Analytical+Electrochemistry%2C+3rd+Edition-p-9780471678793>>. Acesso em: 14 mar. 2019.

WANG, L. *et al.* A facile synthesis of highly ordered mesoporous carbon monolith with mechanically stable mesostructure and superior conductivity from SBA-15 powder. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 85, n. 1, p. 136–142, 23 out. 2005.

WANG, L.-C. *et al.* Gold nanoparticles supported on manganese oxides for low-temperature CO oxidation. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 88, n. 1, p. 204–212, 29 abr. 2009.

WANG, Y. *et al.* Bisphenol A sensing based on surface molecularly imprinted, ordered mesoporous silica. **Electrochimica Acta**, v. 56, n. 5, p. 2105–2109, 1 fev. 2011.

WANG, Y. *et al.* Surface oxidation of gold nanoparticles supported on a glassy carbon electrode in sulphuric acid medium: contrasts with the behaviour of ‘macro’ gold. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 9, p. 3133–3136, 6 fev. 2013.

- ____. Mesoporous silica nanoparticles in drug delivery and biomedical applications. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 11, n. 2, p. 313–327, 1 fev. 2015.
- WHO, W. H. O. **Toxicological and Health Aspects of Bisphenol A: Report of Joint FAO/WHO Expert Meeting 2-5 November 2010 and Report of Stakeholder Meeting on Bisphenol A, Ottawa, Canada**. [s.l.] World Health Organization, 2010.
- WU, H. *et al.* Mesoporous Silica Based Gold Catalysts: Novel Synthesis and Application in Catalytic Oxidation of CO and Volatile Organic Compounds (VOCs). **Catalysts**, v. 3, n. 4, p. 774–793, dez. 2013.
- XU, S.; HARTVICKSON, S.; ZHAO, J. X. Increasing Surface Area of Silica Nanoparticles With a Rough Surface. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 6, p. 1865–1872, 22 jun. 2011.
- XU, Z. *et al.* Microemulsion-Assisted Synthesis of Mesoporous Aluminum Oxyhydroxide Nanoflakes for Efficient Removal of Gaseous Formaldehyde. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 3, p. 2111–2117, 12 fev. 2014.
- YANG, F.; HU, D.; DONG, X. Molecularly Imprinted Mesoporous SBA-15 Synthesized by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Bisphenol A Recognition. **Chromatographia**, v. 78, n. 1, p. 45–54, 1 jan. 2015.
- YANG, J. *et al.* Novel sponge-like molecularly imprinted mesoporous silica material for selective isolation of bisphenol A and its analogues from sediment extracts. **Analytica Chimica Acta**, v. 853, p. 311–319, 1 jan. 2015.
- YANG, O. *et al.* Endocrine-disrupting Chemicals: Review of Toxicological Mechanisms Using Molecular Pathway Analysis. **Journal of Cancer Prevention**, v. 20, n. 1, p. 12–24, mar. 2015.
- YANG, Y. *et al.* Synthesis of SBA-15 rods with small sizes for enhanced cellular uptake. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, n. 30, p. 4929–4934, 2014.
- YIN, H.; CUI, L.; *et al.* Electrochemical determination of bisphenol A at Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide modified glassy carbon electrode. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 3, p. 603–610, 1 jan. 2010.
- YIN, H.; ZHOU, Y.; *et al.* Electrochemical behavior of bisphenol A at glassy carbon electrode modified with gold nanoparticles, silk fibroin, and PAMAM dendrimers. **Microchimica Acta**, v. 170, n. 1, p. 99–105, 1 ago. 2010.

- YIN, Y. *et al.* Modification of as Synthesized SBA-15 with Pt nanoparticles: Nanoconfinement Effects Give a Boost for Hydrogen Storage at Room Temperature. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 4509, 3 jul. 2017.
- YU, D. *et al.* Dummy molecularly imprinted mesoporous silica prepared by hybrid imprinting method for solid-phase extraction of bisphenol A. **Journal of Chromatography A**, v. 1396, p. 17–24, 29 maio 2015.
- ZANELLA, R. *et al.* Alternative Methods for the Preparation of Gold Nanoparticles Supported on TiO₂. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 31, p. 7634–7642, 1 ago. 2002.
- ZHAN, T. *et al.* Electrochemical bisphenol A sensor based on exfoliated Ni₂Al-layered double hydroxide nanosheets modified electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 238, p. 962–971, 1 jan. 2017.
- ZHANG, Y. *et al.* Hexagonal mesoporous silica islands to enhance photovoltaic performance of planar junction perovskite solar cells. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 5, n. 4, p. 1415–1420, 2017.
- ZHAO, D. *et al.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 23 jan. 1998.
- ZHAO, T. *et al.* Monodisperse mesoporous TiO₂ microspheres for dye sensitized solar cells. **Nano Energy**, v. 26, p. 16–25, 1 ago. 2016.
- ZHENG, Z. *et al.* Selective Sensing of Bisphenol A and Bisphenol S on Platinum/Poly(diallyl dimethyl ammonium chloride)-diamond Powder Hybrid Modified Glassy Carbon Electrode. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 163, n. 6, p. B192–B199, 1 jan. 2016.
- ZHU, Y. *et al.* Stimuli-Responsive Controlled Drug Release from a Hollow Mesoporous Silica Sphere/Polyelectrolyte Multilayer Core–Shell Structure. **Angewandte Chemie**, v. 117, n. 32, p. 5213–5217, 2005.