

## Sensor piezoelétrico modificado com filme molecularmente impresso pelo processo sol-gel para detecção de ácido clorogênico

Wilney de J. R. Santos\* (PQ), Murilo Santhiago (PG), Inez V. P. Yoshida (PQ), Lauro T. Kubota (PQ)

Laboratório LEEDS, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, Campinas, SP, Brasil

Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia de Bionálitica, Campinas, SP, Brasil, \*wsantos@iqm.unicamp.br

Palavras Chave: Sensor piezoelétrico, impressão molecular, sol-gel, ácido clorogênico

### Introdução

A aplicação de materiais obtidos por impressão molecular de espécie de interesse tem sido extensivamente estudada nas últimas duas décadas<sup>1,2</sup>, devido suas propriedades atraentes que diz respeito à seletividade, estabilidade química e física. Além disso, existe grande interesse em utilizar material com impressão molecular para a fabricação de sensores. No entanto, a maioria dos estudos limitam-se ao protocolo de impressão tradicional, tais como o uso de monômeros funcionais de poliácridatos ou ácido metacrílico em solvente orgânico.

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um sensor piezoelétrico para o ácido clorogênico (CGA) a base de um filme, que utiliza a tecnologia de impressão molecular com siloxanos funcionalizados. A qual denominamos de MIS ("Molecularly imprinted siloxane"). Esta metodologia baseada no processo sol-gel apresenta propriedades intrinsecamente vantajosas tais como a flexibilidade e facilidade da criação de filmes finos.

### Resultados e Discussão

Para construção do sensor piezoelétrico, foi utilizado um cristal de quartzo recoberto com um filme de Au em ambas as faces. Uma das faces foi modificada com uma camada de (3-mercaptopropil)trimetoxisilano. Após esta etapa, depositou-se o filme MIS preparado pela reação de hidrólise/condensação catalisada por ácido de uma mistura de tetraetoxisilano, feniltrietoxisilano, 3-(aminopropil)trimetoxisilano e CGA como molécula molde. Para avaliar a seletividade do MIS, foram preparados, paralelamente, eletrodos recobertos pela mesma mistura de siloxanos sem a impressão molecular, ou seja, na ausência da molécula molde, sendo denominamos de NIS ("Non imprinted siloxane"). Após a otimização das condições experimentais o sensor apresentou respostas de reconhecimento do CGA em solução (Figura 1). Existe uma certa variação de frequência do sensor NIS, o qual sugere uma possível adsorção do analito. No entanto, comparada à resposta de

freqüência do sensor MIS para as mesmas concentrações de CGA, foi muito maior que com o NIS. Isso pode ser atribuído aos sítios de ligação existentes no filme impresso MIS, ausente em NIS. Além disso, o sensor apresentou uma faixa linear de resposta de  $3,6 \times 10^{-9}$  a  $2,1 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>, ajustada pela seguinte equação:  $\log(-\Delta f) = 9,56 + 0,84 \log C$ ,  $R = 0,99$  (Fig. 1B). O limite de detecção é  $2,4 \times 10^{-9}$  mol L<sup>-1</sup> para S/N = 3. O tempo de resposta de 4 seg. O sensor apresentou boa estabilidade para mais de 100 determinações sucessivas, com repetibilidade e reprodutibilidade, avaliadas em termos de desvio padrão relativo, de 1,4 e 3,5 %, respectivamente, para n = 10.

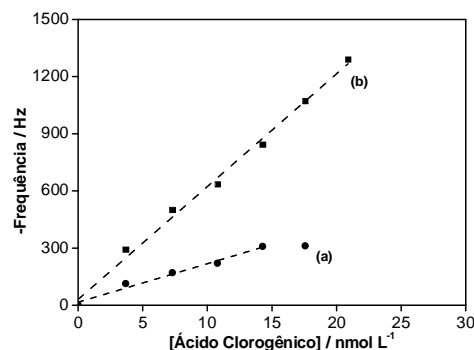


Figura 1. Curva analítica, (a) NIS e (b) MIS.

### Conclusões

Os estudos desenvolvidos com o sensor MIS demonstraram que a molécula CGA foi impressa com sucesso na camada de siloxano, obtida pelo processo sol-gel. O excelente desempenho do sensor MIS para CGA foi devido às interações entre o analito com os grupos funcionais na superfície da camada de siloxano, além do tamanho da cavidade seletiva, que promoveu um ambiente adequado para a molécula de CGA.

### Agradecimentos

FAPESP, CNPq, INCT em Bionálitica.

<sup>1</sup> Shoji, R., et al. *Anal. Chem.* **2003**, 75,4882.

<sup>2</sup> Dirion, B., et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 15101.