



MOFs dopadas com AuNP como substrato SERS para detecção de Tebuconazol

Hudson Batista da Silva¹ (PG) *, Charlane Cimini Corrêa¹ (PQ), Gustavo Fernandes Souza Andrade¹ (PQ)

Departamento de Química, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Juiz de Fora (UFJF), Juiz de Fora/MG - Brasil – 36036-900

*e-mail: hudsonbatista.silva@estudante.ufjf.br

RESUMO

Este trabalho investiga o uso das MOFs UiO-66 e MIL-53(Al)-TDC funcionalizadas com nanopartículas de ouro (AuNP) como substratos SERS para a detecção do pesticida tebuconazol em água. As MOFs modificadas mantiveram sua estrutura após a entrada de AuNP. Os substratos mostraram boa sensibilidade, detectando o pesticida em concentrações até 10^{-6} mol L⁻¹, evidenciando seu potencial para monitoramento ambiental.

Palavras-chave: Redes Metalorgânicas, Espectroscopia Raman Intensificada por Superfície, Detecção de Pesticidas.

Introdução

O tebuconazol (TBZ) é um pesticida triazólico amplamente utilizado no controle de fungos em diversas culturas, como cereais, vegetais, frutas e nozes (1). Contudo, seu uso intensivo levanta preocupações ambientais, especialmente devido ao risco de contaminação de corpos d'água, como rios e lagos (2). Uma técnica eficiente para detectar pesticidas em meio aquoso é a espectroscopia Raman intensificada por superfície (SERS) (3).

As redes metalorgânicas (MOFs) são materiais porosos constituídos por ligantes orgânicos ligados a centros metálicos, formando estruturas tridimensionais (4). A incorporação de nanopartículas metálicas, como as de ouro e prata, na estrutura das MOFs pode melhorar suas propriedades ópticas, tornando-as substratos promissores para aplicação em SERS (4-5).

Neste contexto, o presente estudo teve como objetivo investigar o uso das MOFs UiO-66 e MIL-53(Al)-TDC, funcionalizadas com nanopartículas de ouro (AuNP), como substratos SERS para a detecção do pesticida TBZ em água, visando desenvolver uma plataforma sensível e eficiente para monitoramento ambiental.

Experimental

Síntese de nanopartículas de ouro AuNP-Cit

A síntese das AuNP seguiu uma metodologia descrita na no trabalho de Frens (6). Com a redução da solução de H₂AuCl₄ com citrato de sódio em aquecimento sob refluxo.

Síntese da UiO-66

A MOF foi preparada pelo método de síntese solvotérmica 120° C por 24h partindo da mistura na proporção molar 1:1 do ligante ácido tereftálico e o metal ZrCl₄ solubilizados em DMF (7).

Síntese da MIL-53 TDC

A MOF foi preparada pelo método de síntese com agitação e aquecimento 135° C por 24h partindo da mistura na proporção molar 1:1,15 do metal AlCl₃.6H₂O e do ligante ácido tiofeno-2,5-dicarboxílico solubilizados em água deionizada e DMF (8).

Modificação da UiO-66 e MIL-53-(Al)-TDC com AuNP: metodologia pós-síntese

A figura 1 ilustra o método adotado para modificar as MOFs UiO-66 e MIL-53(Al)-TDC com AuNP empregando um método de modificação pós-síntese (PSM) (9). Inicialmente AuNP estabilizadas com citrato foram tratadas com brometo de tetradeciltrimetilamônio (MTAB), passando a ser denominado AuNP-MTAB. O coloide foi misturado a uma suspensão de UiO-66 (2 mg mL⁻¹) e levado para agitação *overnight*. O material resultante foi denominado UiO-66(Au-MTAB). O mesmo procedimento foi utilizado para funcionalizar a MIL-53-(Al)-TDC, originando o composto MIL-53(Al)-TDC(Au-MTAB).

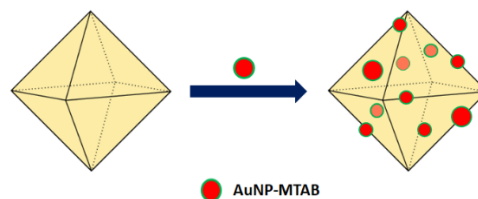


Figura 1: Esquema de modificação PSM adotado para as adição de ouro na estrutura das MOFs MIL-53(Al)-TDC e UiO-66

Preparo dos substratos SERS

As MOFs dopadas com AuNP-MTAB foram utilizadas como substrato SERS para detecção do pesticida tebuconazol (TBZ) e do corante Nile Blue (NB). Os espectros foram obtidos a partir de uma mistura preparada com 50 µL da suspensão da MOF dopada com AuNP-MTAB e 100 µL da solução do analito. Os espectros foram obtidos no espectrômetro Bruker com linha laser 785nm, 50 mW, mapeamento com seleção de 9 pontos e tempo de acumulação de 40s.

Resultados e Discussão

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios X de pó (PDRX) das amostras sintetizadas comparando as MOFs puras com as modificadas com AuNP. Os padrões de difração para as MOFs modificadas pelo processo PSM (Fig.1 A-B) mostram poucas alterações em relação às MOFs puras. Foi possível identificar os picos referentes à presença de AuNP nos difratogramas

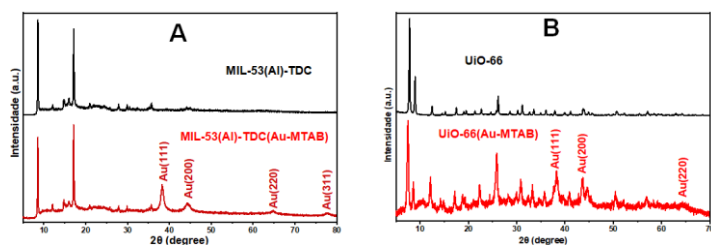


Figura 2: PDRX das amostras: (A) MIL-53(Al)-TDC e MIL-53(Al)-TDC(Au-MTAB); (B) UiO-66 e UiO-66(Au-MTAB).

A Figura 3 apresenta os espectros SERS obtidos para o Nile Blue (AN) utilizado como molécula de prova com os substratos MIL-53-TDC(Au-MTAB) e UiO-66(Au-MTAB). A banda em 591 cm^{-1} atribuída ao modo de deformação angular C-N-C do AN (10) foi usada como referência e foi possível identificar o corante até o nível de concentração de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para os dois substratos SERS testados.

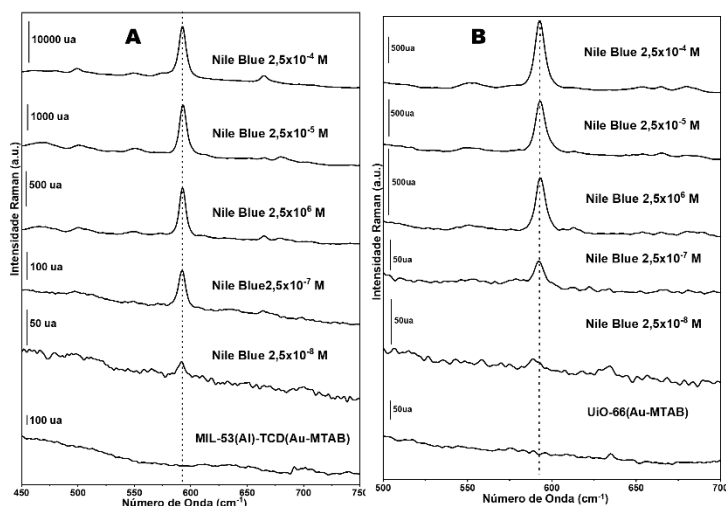


Figura 3: Espectros SERS do corante Nile Blue em diferentes concentrações para os substratos (A) MIL-53-TDC(Au-MTAB) e (B) UiO-66(Au-MTAB).

A Figura 4 apresenta os espectros SERS do tebuconazol em diferentes concentrações com os substratos MIL-53-TDC(Au-MTAB) e UiO-66(Au-MTAB). A banda característica do pesticida em 1100 cm^{-1} atribuída aos modos vibracionais $\nu(\text{CC})$ fenil + $\nu(\text{CCl})$ (11) foi usada como banda de referência; essa banda foi identificada

até concentração na ordem de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para os dois substratos SERS testados.

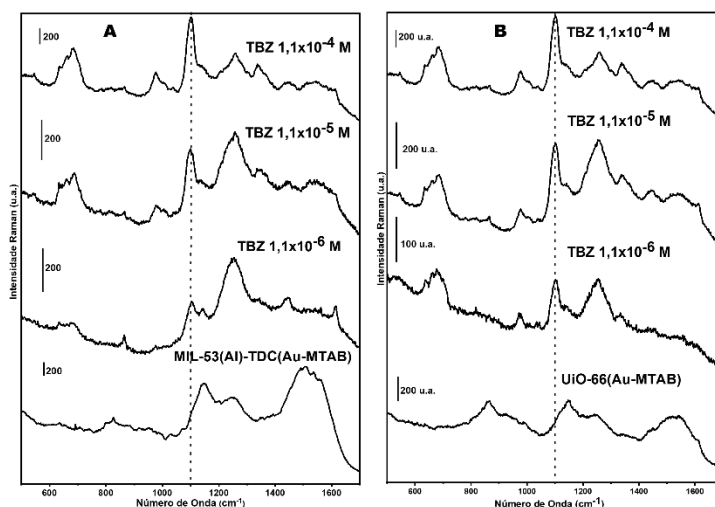


Figura 3: Espectros SERS do pesticida tebuconazol em diferentes concentrações para os substratos (A) MIL-53-TDC(Au-MTAB) e (B) UiO-66(Au-MTAB).

Conclusões

As MOFs modificadas com AuNP empregando PSM mantiveram seus perfis Raman e PDRX, indicando preservação estrutural. As análises por PDRX confirmaram a presença de AuNP na estrutura dos materiais. As amostras MIL-53-TDC(Au-MTAB) e UiO-66(Au-MTAB) demonstraram-se promissoras para a detecção de pesticidas em água potável por meio da técnica SERS. Ainda se faz necessário realizar experimentos SERS para a detecção do tebuconazol em concentrações mais baixas, visando a comparação com os limites estabelecidos pela legislação.

Agradecimentos

CNPq, CAPES, FAPEMIG, UFJF.

Referências

- Hou; *et al. Pest Manag Sci* **2023**, 79, 4140–4152.
- M. Eghbalinejad *et al. Environ Sci Eur* **2024**, 36.
- M. Fan, G.F.S. Andrade, A.G. Brolo, *Anal. Chim. Acta*, **2011**, 7-25
- H. Guan; R. J. LeBlanc; S. Y. Xie, *Coord Chem. Rev.* **2018**, 369, 76
- W. Xiang; Y. Zhang; H. Lin; C. Liu; *Molecules* **2017**, 22,1.
- G. Frens, *Nature Physical Science*, **1973**, 241, 20.
- A. Schaate *et al. Chemistry - A European Journal* **2011**, 17, 6643.
- N. Tannert; S.J. Ernst; C. Jansen; H. J. Bart; S. K. Henninger; C. Janiak, *J Mater Chem A Mater* **2018**, 6, 17706.
- Fu, J.; Lai, H.; Zhang, Z.; Li, G.; *Anal Chim Acta* **2021**, 1161, 338464.
- B. Chandu; M. S.B. Sree; P. Albrycht; S.V. Rao; *Opt Laser Technol* **2020**, 131, 106454.
- R. de Oliveira; A.C. Sant'Ana; *J Braz Chem Soc*, **2023**, 34, 1309-1316.