DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS BASEADOS EM FILMES LBL MODIFICADOS COM POLISSACARÍDEOS DE ALGAS MARINHAS

Caroline Greyce Stroparo (PIBIC/CNPq), Gabriella Stenqueviz, Karen Wohrath, Marines Steinmetz, Adriano Gonçalves Viana (Orientador), e-mail: adrianogviana@gmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química/ Setor de Ciências Exatas e Naturais.

Ciências Exatas e de Terra, Química, Físico-Química, Eletroquímica.

Palavras-chave: Filmes finos, sensores eletroquímicos, polissacarídeos.

Resumo

Neste trabalho, foram produzidos eletrodos modificados com polissacarídeos quimicamente carregados obtidos de algas marinhas baseado na técnica de automontagem Layer-by-Layer (LbL). Para a construção dos filmes nanoestruturados, o polissacarídeo porfirana (POR) foi aplicado, com o polieletrólito quitosana, por meio da técnica LbL e posteriormente transferida para substratos, em diferentes configurações. O presente trabalho visou empregar nanopartículas de ouro (AuNPs) na preparação de eletrodos modificados. Os eletrodos foram caracterizados por diferentes técnicas.

Introdução

Uma forma atrativa de se produzir sensores de área superficial com alta organização molecular e em escala nanométrica é através da técnica de automontagem Layer-by-Layer (LbL). Essa técnica possui algumas vantagens frente as outras, a qual consiste basicamente na absorção em meio aquoso de camadas alternadas de espécies carregadas que apresentem cargas opostas. [1,2]

A utilização de AuNPs como agentes modificadores de eletrodos consiste em um tópico de elevado interesse para o desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos, uma vez que a alta condutividade e área superficial apresentadas por este nanomaterial fazem com que a sensibilidade dos dispositivos seja geralmente aumentada[3]. Dentre as biomoléculas mais empregadas para as modificações dos filmes encontram-se polissacarídeos, os quais desempenham funções biológicas fundamentais como constituição estrutural e geração de energia, além disso, apresentam propriedades biológicas e físico-químicas muito atrativas e por este motivo vem ganhando destaque no desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados. Baseado nisto, neste projeto de pesquisa utilizou-se os polissacarídeos porfirana e quitosana no desenvolvimento de eletrodos utilizando-se a técnica LbL.

Material e Métodos

1. Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico, sem purificação prévia. Os reagentes hexacianoferrato de potássio (II) trihidratado, hexacianoferrato de potássio (III), ácido sulfúrico e quitosana foram adquiridos da marca Sigma-Aldrich. Os demais reagentes foram adquiridos da marca Reatec. Todas as soluções desse trabalho foram preparadas em água destilada. A porfirana

ISSN 1676-0093

utilizada neste trabalho foi obtida a partir de algas vermelhas do gênero Porphyra em uma de suas formas comerciais, conhecida como Nori (Otafuku®).

2. **Limpeza dos substratos de quartzo e ITO**

Os substratos de quartzo foram limpos em uma solução na proporção de 3:1 de HCl/HNO_3 com o objetivo da remoção de qualquer material orgânico. Sequencialmente, esse material foi adicionado em uma solução de 5:1:1 de $H_2O/NH_4OH/H_2O_2$ a 100ºC. Posteriormente, os mesmos foram adicionados em um béquer com 10 mL de H_20 a 100ºC. Por fim, foi realizada a imersão dos substratos em solução de álcool isopropílico sob aquecimento de 70º C. Para a limpeza dos substratos de ITO, foram utilizadas as mesmas etapas do quartzo, com exceção da primeira.

3. **Preparação dos filmes em ITO e quartzo pela técnica LbL**

A obtenção dos filmes foi realizada pelo método de automontagem LbL. O crescimento do filme foi realizado utilizando os substratos de quartzo e ITO onde, primeiramente o substrato foi imerso em uma solução de policátion e em seguida na solução de água ultrapura para remoção do excesso de material. Seguida pela secagem do substrato por meio de um soprador térmico. A segunda etapa consistiu da imersão do substrato na solução de poliânion e depois na solução de água ultrapura por 30 seg seguida da secagem. Esse processo foi repetido a fim de obter as diferentes conformações conforme o número de bicamadas necessário.

4. **Técnicas de caracterização**

4.1. **Espectroscopia de Absorção na região do Ultravioleta Visível (UV-Vis)**

Esta técnica foi utilizada para realizar o monitoramento do crescimento dos filmes depositados em substratos de quartzo.

4.2. **Medidas Eletroquímicas**

As técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica foram utilizadas para caracterizar os filmes com substrato ITO. Os quais, foram realizadas em uma cela de vidro contendo 10 mL de eletrólito suporte KCl 0,5 mol L^{-1}, H_2SO_4 mol L^{-1} 10 mL de eletrólito suporte KCl 0,5 mol L^{-1}, H_2SO_4 mol L^{-1} tampão PBS mol L^{-1} (pH=7,4) 1 mmol L^{-1} da sonda eletroquímica ($K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$). Todos os potenciais foram medidos vs. Ag/AgCl (3,0 mol L^{-1}KCl) equipada com três eletrodos, sendo eles um eletrodo de referência Ag/AgCl (3,0 mol L^{-1}KCl), um contra eletrodo de fio de platina e eletrodo de trabalho formado por uma dada plataforma ITO.

Resultados e Discussão

Realizou-se um estudo do crescimento de filmes nanoestruturados obtidos por meio da técnica (LbL). Para esse estudo foram empregados os polieletrólitos SiPy, a quitosana (Quit) e a porfirana (POR), os quais foram previamente utilizados como agentes estabilizantes para a síntese de nanopartículas metálicas, visando a obtenção de nanohíbridos, pelo nosso grupo de pesquisa. Utilizou-se os polieletrólitos e os nanohíbridos para o estudo e construção de filmes LbL, no qual fez-se o uso do SiPy ou SiPy-AuNPs como policátion e o polieletrólito POR ou POR-AuNPs, como poliânion. A cinética de crescimento dos filmes $[SiPy/POR\text{-}AuNPs]_n$ e $[POR\text{-}AuNPs/SiPy]_n$ formados foram avaliados pela técnica de UV-Vis. Observou-se que o filme $[SiPy/POR\text{-}AuNPs]_n$ exibiu um maior crescimento que o filme $[POR\text{-}AuNPs/SiPy]_n$, esse fato se deve pôr o quartzo apresentar carga negativa após

ISSN 1676-0093

etapas de limpeza e preparação para então crescimentos dos filmes. Desta forma, há uma maior interação do quartzo com o policátion. Assim, as próximas plataformas foram realizadas depositando primeiramente o policátion seguida do poliânion.

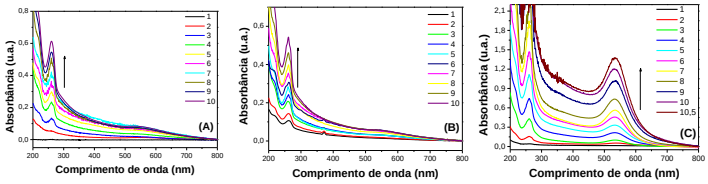


Figura 1: Espectros obtidos na região do UV-Vis dos filmes LbL (A) $[SiPy/POR\text{-}AuNPs]_n$, (B) $[POR\text{-}AuNPs/SiPy]_n$,(C) $[SiPy\text{-}AuNPs/POR]_n/SiPy\text{-}AuNPs$

Fez-se também o crescimento de filmes LbL contendo Quit ou Quit-AuNPs como policátion e POR como poliânion. No qual, as plataformas $[Quit\text{-}AuNPs/POR]_n/Quit\text{-}AuNPs$, $[Quit/POR\text{-}AuNPs]_n$, $[Quit/POR]_n$ exibiram deslocamentos batocrômico, evidenciando a interação entre os polieletrólitos utilizados.

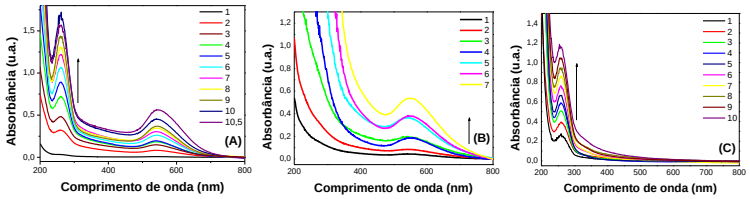


Figura 2: Espectros obtidos na região do UV-Vis dos filmes LbL (A) $[Quit\text{-}AuNPs/POR]_n/Quit\text{-}AuNPs$ (B) $[Quit/POR\text{-}AuNPs]_n$, (C) $[Quit/POR]_n$

Com o intuito de avaliar a resposta eletroquímica selecionou-se as plataformas $[SiPy\text{-}AuNPs/POR]_n$ e $[Quit\text{-}AuNPs/POR]_n$ visto que estas proporcionam uma maior resposta a AuNPs em sua composição. A plataforma $[SiPy\text{-}AuNPs/POR]_n$ foi caracterizada por medidas VC e EIE. Na Figura 3 (A) são ilustrados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos estudados, os quais apresentam um processo quase reversível atribuído ao marcador redox ($[Fe(CN)6]^{4-/3-}$) utilizado. De outro modo, a Figura 3 (B) ilustra os diagramas de impedância eletroquímica que exibem uma parte semicircular, correspondente ao processo limitado por transferência de elétrons e um segmento linear representando o processo difusional dos íons $[Fe(CN)6]^{4-/3}$. Para as VC realizados nos crescimentos LbL (Figura 3 (A)), constatou-se que o ITO sem os crescimentos, apresentou maior corrente de pico (I_p) e menor variação de potencial de pico (ΔE_p) que aos demais. O voltamograma dos filmes evidenciou um deslocamento para maiores potenciais. Esse fato se deve pela interação dos dois polieletrólitos utilizados. A EIE apresentou uma resposta diferenciada que em relação ao analisado pela VC. Essa técnica, indica que para o ITO com 2 bicamadas, da plataforma $[SiPy\text{-}AuNPs/POR]_n$ apresentou menor resistência a transferência de carga comparada as demais isso demonstra que quanto mais bicamadas, mais difícil de oxidar o Fe^{2+}/Fe^{3+}, devido a saturação do filme.

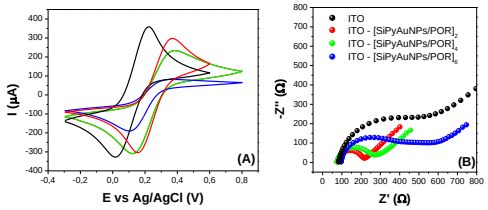


Figura 3: Voltamogramas cíclicos dos filmes (A) e impedância eletroquímica (B) $[SiPy\text{-}AuNPs/\ POR]_n$ (n = 2, 4, e 6).

Para a plataforma [Quit-AuNPs/POR] as VC realizadas nos crescimentos LbL (A), para 2, 4 e 6 bicamadas, constatou-se que apenas o ITO sem os crescimentos apresentou maior corrente de pico (I_p) e menor variação de potencial de pico (ΔE_p) que aos demais. Confirmou-se que o deslocamento dos picos se da por conta do $K_3[Fe(CN)]_6$ ter carga negativa, desta forma, o ITO inicial se desloca, pois é repelido. Entretanto, a EIE evidencia outra resposta indicando que o ITO com 2 bicamadas, da plataforma $[SiPy\text{-}AuNPs/POR]_n$ apresentou menor resistência a transferência de carga (R_{ct}) comparada as demais isso demonstra que quanto mais bicamadas, mais difícil de oxidar o Fe^{2+}/Fe^{3+}, devido a saturação do filme, Figura 4 (B).

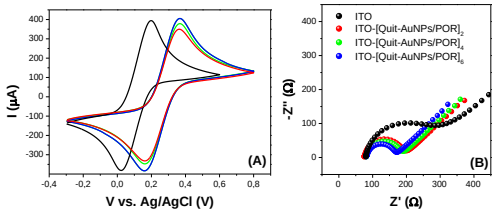


Figura 4: Voltamogramas cíclicos dos filmes (A) e impedância eletroquímica (B) $[Quit\text{-}AuNPs/\ POR]_n$ (n = 2, 4, e 6).

Conclusão

Com relação à sequência de deposição das bicamadas utilizando o polieletrólito SiPy ou SiPy-AuNPs, conclui-se que o número de bicamadas e a seqüência de deposição das mesmas influenciam diretamente sobre a resposta eletroquímica na presença dos analitos. Filmes LbL com menor número de bicamadas apresentaram maiores valores de corrente, fato este atribuído a maior facilidade de difusão das espécies à superfície do eletrodo, aumentando a eficiência do processo de transferência de elétrons. Entretanto, filmes utilizando o policátion Quit ou Quit-AuNPs se mostraram eficazes com maiores sobreposições de bicamadas. No entanto, ressalta-se, que a combinação entre os polieletrólitos, SiPy e POR, a partir da técnica LbL, propicia novas propriedades físico-químicas as quais potencializam a aplicação destes filmes como sensores em sistemas bioanalíticos, visto que, também, o menor número de bicamadas se mostra uma alternativa fácil para a construção dos eletrodos, indicando que é viável a modificação destes com tais filmes.

Agradecimentos

Ao CNPq pela bolsa concedida.

Referências

[1] LOWINSOHN, Denise; BERTOTTI, Mauro. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.

[2] TRIVINHO-STRIXINO, Francisco; PEREIRA, Ernesto C.; LOPES, Luis Roberto C. Desenvolvimento de um sistema automatizado para a fabricação de filmes automontados. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 661-663, 2004.

[3] KUMAR, S.; AHLAWAT, W.; KUMAR, R.; DILBAGHI, N. Graphene, carbonnanotubes, zinc oxide andgoldas elite nanomaterials for fabricationofbiosensors for healthcare. BiosensorsandBioelectronics, v. 70, p. 498-503, 2015.