

## **FORMAÇÃO DE FILME POLIMÉRICO UTILIZANDO ACETATO DE TIONINA E NANOTUBOS DE CARBONO PARA APLICAÇÃO EM BIOSSENSORES**

Cecília Maciel Prado; Paula Angélica Burgos Ferreira; Thiago Vicente de Medeiros Mathias;  
Rosa Amália Fireman Dutra.

*Universidade Federal de Pernambuco - cica\_prado@hotmail.com*

**Introdução:** O uso de biossensores como ferramentas analíticas tem crescido devido sua capacidade de fornecer respostas rápidas, sensíveis e ao seu potencial de miniaturização. O advento da nanotecnologia e seu uso associado ao desenvolvimento destes dispositivos, têm permitido criar sensores cada vez mais sensíveis e com menores limites de detecção. A utilização de filmes de polímeros condutores, como o acetato de tionina (TH), confere ao sensor aumento da corrente medida, além de características como proteção e facilidade de ancoragem de biomoléculas à superfície sensora. A tionina é um corante catiônico derivado de fenotiazina, e contém dois grupos amino nas posições  $\alpha$  do anel fenotiazínico (GHICA; FERREIRA; BRETT, 2015). Os filmes finos poliméricos de TH introduzem centros redox altamente estáveis, eletroativos e eficientes. Essas importantes propriedades de superfície permitem grandes aplicações catalíticas. A polimerização de corantes pode ser conseguida através de várias técnicas, sendo uma delas a eletroquímica (OWINO et al., 2008). A técnica eletroquímica é comumente usada para sintetizar filmes finos visto que é um procedimento simples, econômico e rápido. Tem como principal vantagem fornecer o controle da espessura do filme ajustando o potencial e o tempo de eletrodeposição. A variação de números de ciclos voltamétricos facilita a preparação dos eletrodos modificados com diferentes espessuras no recobrimento superficial do substrato condutor e permitem que as operações sejam realizadas em temperatura ambiente (TOPÇU; ALANYALIOĞLU, 2014). A combinação de filmes poliméricos associado à alótropos de carbono, como nanotubos de carbono (NTC), tem sido bastante estudada recentemente. Por sua capacidade de aumento da transferência eletrônica dos sinais analíticos, o seu uso em biossensores tem se mostrado bastante relevante. O presente estudo teve como objetivo estudar e otimizar a formação de filme polimérico, através da voltametria cíclica, utilizando o acetato de tionina agregada aos nanotubos de carbono (NTC).

**Metodologia:** A eletropolimerização do monômero de tionina e o estudo do comportamento eletroquímico do filme polimérico foram realizados em uma célula eletroquímica trieletródica. O eletrodo de fio de platina foi utilizado com eletrodo auxiliar (EA), eletrodo de referência (ER) de calomelano saturado e eletrodo de ouro convencional como eletrodo de trabalho (ET). Estes foram acoplados em célula eletroquímica de vidro e conectados a um potenciostato/galvanostato Metrohm Autolab. A etapa de eletropolimerização do acetato de tionina foi realizada em intervalos de potenciais de -0,5 a 0,9 V através de voltametria cíclica, por 30 ciclos em uma solução de 10 mL de PBS (pH 7,4) e 0,0014367g de monômeros de tionina (Solução de 0.1 mM). Os substratos obtidos por eletropolimerização foram lavados com água deionizada. Após a formação do filme foram depositados 3  $\mu$ L da solução de NTC na concentração de 3 $\mu$ g/ml diluído em dimetilformamida (DMF) secada durante 10 minutos em estufa a 50° C, o processo foi repetido até que a superfície estivesse totalmente coberta (obtida em 04 camadas de deposição).

A avaliação do estudo de comportamento eletroquímico do filme obtido foi realizada em sonda de solução de  $K_3[Fe(CN)_6]$  /  $K_4[Fe(CN)_6]$  (0,005 M) e de KCL (0,1 M) por voltametria cíclica, na janela de potencial de -0,5 a 0,9 V e velocidade de varredura de 10 mV/s a 150 mV/s.

**Resultados:** Como resultado da eletropolimerização por ciclagens sucessivas em solução de TH e PBS, obteve-se um filme claro, translúcido e opaco recobrendo toda a superfície de ouro na ponta do eletrodo. O filme mostrou boa aderência à superfície, não desprendendo durante as medidas de caracterização e manuseio. Ao ser analisado pelo perfil voltamétrico, o filme isolado de politionina apresentou uma queda de corrente na superfície do eletrodo, representando uma diminuição de 65,4% da área eletroativa total em relação ao eletrodo limpo. Ao ser depositado o NTC sobre o filme de politionina, observou-se que houve um importante aumento de corrente de 387% em relação ao limpo, devido as características de condutividade elétrica deste nanomaterial. Ao ser submetido a ciclagens sucessivas o filme demonstrou um coeficiente de variação de 1%, indicando tratar-se de um filme estável.

**Discussão:** Entre os vários polímeros condutores, a tionina é um corante redox que tem sido estudado extensivamente devido à sua utilidade potencial em aplicações de sensores (REID et al., 2001; XIAO; JU; CHEN, 1999). Sua eletroatividade reside não apenas nos átomos de nitrogênio heterocíclico e pontes de nitrogênio, mas também em seus grupos amina livres (DOHNO; STEMP; BARTON, 2003). Além disso, a politionina pode ser facilmente funcionalizada devido aos abundantes grupos amino que adsorvem íons metálicos e várias substâncias halógenas orgânicas, prevenindo assim as proteínas de danos (PASCHOALINO; MARCONE; JARDIM, 2010). Os NTC veem sendo amplamente estudados e utilizados devido suas propriedades, como sua capacidade de mediar a transferência de elétrons, proporcionar um aumento da área do eletrodo (proporcionando maior área de superfície para a ancoragem de biomoléculas) e uma diminuição do tempo de resposta para biossensores, possibilitando assim alcançar boa sensibilidade com baixos limites de detecção. A sua utilização pode melhorar a sensibilidade do biossensor, promovendo um aumento da área reativa através da imobilização de biomoléculas de maneira mais eficiente (SILVA, 2014; TÍLMACIU; MORRIS, 2015).

**Conclusões:** A formação do filme polimérico em eletrodo de ouro modificado com filme de Tionina e NTC apresentou comportamento eletroquímico estável e reproduzível. Pode-se concluir que a conjugação da Tionina com nanocompósitos demonstrou ser eficaz, gerando um aumento significativo no sinal de corrente mensurada, melhorando assim a resposta do biossensor. Dada a alta estabilidade e método particularmente simples e rápido para a preparação de eletrodos, este método é promissor para a fabricação de eletrodos quimicamente modificados. Pretende-se fazer mais estudos sobre a natureza desses materiais e suas combinações bem como a adsorção de biomoléculas a este filme.

#### Referências:

DOHNO, C.; STEMP, E. D. A.; BARTON, J. K. Fast back electron transfer prevents guanine damage by photoexcited thionine bound to DNA. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 32, p. 9586–9587, 2003.

GHICA, M. E.; FERREIRA, G. M.; BRETT, C. M. A. Poly(thionine)-carbon nanotube modified carbon film electrodes and application to the simultaneous determination of acetaminophen and dipyrone. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 19, n. 9, p. 2869–2881, 2015.

(83) 3322.3222

contato@conapesc.com.br

[www.conapesc.com.br](http://www.conapesc.com.br)

- OWINO, J. H. O. et al. Electrochemical immunosensor based on polythionine/gold nanoparticles for the determination of aflatoxin B1. **Sensors**, v. 8, n. 12, p. 8262–8274, 2008.
- PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P. S.; JARDIM, W. F. Os nanomateriais e a questão ambiental. **Química Nova**, v. 33, n. 2, p. 421–430, 2010.
- REID, G. D. et al. Ultrafast electron-transfer reactions between thionine and guanosine bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 123, n. 28, p. 6953–6954, 2001.
- SILVA, M. M. S. DA. **Contribuição de nanomateriais no desenvolvimento de biossensores para diagnóstico da infecção aguda do dengue**. [s.l.: s.n.]. Disponível em: <<http://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/12330>>.
- TÎLMACIU, C.-M.; MORRIS, M. C. Carbon nanotube biosensors. **Frontiers in chemistry**, v. 3, p. 59, 2015.
- TOPÇU, E.; ALANYALIOĞLU, M. Electrochemical formation of poly(thionine) thin films: The effect of amine group on the polymeric film formation of phenothiazine dyes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 1, p. 1–9, 2014.
- XIAO, Y.; JU, H.; CHEN, H. A reagentless hydrogen peroxide sensor based on incorporation of horseradish peroxidase in poly ( thionine ) ® lm on a monolayer modi ® ed electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 391, p. 299–306, 1999.