Fio Molecular Baseado numa Estrutura Supramolecular e Sua Aplicação como Biossensor de Glicose.

Wendel A. Alves^{1*} (PQ), Pablo A. Fiorito¹ (PQ), Hélio S. de Amorim² (PQ), Maria G. F. Vaz³ (PQ), Susana I. Córdoba de Torresi¹ (PQ), Roberto M. Torresi¹ (PQ). wendel@iq.usp.br

¹Instituto de Química, Universidade de São Paulo, C.P. 26077, São Paulo 05513-970, SP. ²Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ. ³Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, RJ.

Palavras Chave: tetra-2-piridil-1,4-pirazina, hexacianoferrato, polipirrol, eletrodo modificado, biossensor de glicose.

Introdução

No presente trabalho, descrevemos a preparação de um eletrodo modificado por um mecanismo de *self-assembly* de um complexo de ferro(II) contendo o ligante tetra-2-piridil-1,4-pirazina (TPPZ) e hexacianoferrato de potássio, formando um complexo supramolecular bastante estável sobre o eletrodo de platina (Figura 1).¹ Esta espécie inorgânica possui algumas características especiais, pois combinam um sistema contendo mistura de valência permitindo uma rápida transferência eletrônica e um ligante orgânico com forte caráter π .

Figura 1. Representação estrutural do possível complexo derivado do azul da Prússia contendo o ligante TPPZ formado sobre o eletrodo de platina.¹

Resultados e Discussão

O composto dinuclear de ferro(II) contendo o ligante TPPZ utilizado como precursor para formação da espécie supramolecular na presença de $K_3Fe(CN)_6$ (Figura 1), teve sua estrutura elucidada por difração de raios-X em pó, via método de Rietveld com refinamento dos parâmetros de cela.

O filme formado sobre o eletrodo de platina mostrou uma boa condutividade, porém baixa estabilidade frente à detecção de H_2O_2 . Estudos de impedância eletroquímica em solução de KCl ($0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) foram realizadas antes e após as medidas amperométricas com adição de alíquotas de H_2O_2 ($0,27 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), demonstrando uma degradação do filme evidenciada

pelo aumento da resistência de transferência de carga. A estabilidade desse filme foi melhorada através adição de um filme de polipirrol formando um híbrido estável mesmo após a reação com H_2O_2 . Este compósito foi utilizado como mediador redox na fabricação de um biossensor de glicose.

O híbrido sobre eletrodo de platina operando a 50 mV (vs Ag/AgCl), mostrou um alto limite de detecção ($36 \mu\text{M}$) e uma sensibilidade de 146,5 e 167,3 $\mu\text{Ammol}^{-1}\text{Lcm}^{-2}$ frente a eletro-redução do peróxido de hidrogênio na presença de íons de K^+ e Na^+ , respectivamente. Em seguida, a enzima Glicose Oxidase (GOx) foi imobilizada sobre o eletrodo modificado, através da adição de 10 μL de uma mistura contendo 10 mgmL^{-1} da enzima, 20 mgmL^{-1} de BSA e uma solução de glutadeído 2,5%, deixando-se evaporar o solvente à temperatura ambiente. Este eletrodo foi utilizado para detecção de glicose, mostrando uma relação linear de até 1,1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ e uma sensibilidade de 7,88 e 5,90 $\mu\text{Ammol}^{-1}\text{Lcm}^{-2}$ em solução tampão fosfato e NaCl $0,1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectivamente. Além disso, não foram observadas nenhuma interferência com adição do ácido ascórbico, paracetamol e ácido úrico.

Conclusões

Uma nova espécie supramolecular foi sintetizada e caracterizada por diferentes técnicas eletroquímicas, espectroscópicas e também por difração de raios-X em pó. Este composto mostrou-se bastante estável sobre a superfície do eletrodo de Pt na presença de uma matriz de polipirrol e uma excelente atividade catalítica frente à detecção de H_2O_2 na presença de íons K^+ e Na^+ , sendo utilizado como mediador para fabricação de um biossensor de glicose.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq

¹ Alves, W. A.; Fiorito, P. A.; Córdoba de Torresi, S. I e Torresi, R. M. *Biosens. Bioelectron.* **2006**, in press.