

## EFEITO DA IMOBILIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO EM PLATAFORMAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA

Lourdes Cristina da Silva Lopes (bolsista do PIBIC/CNPq), Gleison de Andrade Rodrigues (colaborador, UFPI), Welter Cantanhêde da Silva (Orientador, Depto. de Química – UFPI)

### Introdução

Pesquisas relacionadas à *nanociência* fundamentam-se no estudo e interpretação de fenômenos a partir de átomos e moléculas em escala nanométrica ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ). A *nanotecnologia*, por sua vez, visa à produção, manipulação e aplicação de dispositivos nesta mesma escala (LUZ et al, 2011). Nanomateriais podem ser obtidos através de reações químicas controladas em meio aquoso, como é o caso das nanopartículas metálicas (NPs), que se definem como tendo um diâmetro entre 1 e 100 nm, apresentando boa estabilidade e reprodutibilidade (TRISTANY et al, 2006). O composto azul da Prússia (do inglês “Prussian blue”, PB), em estudo neste projeto, é um típico complexo de valência mista que contém em sua estrutura química íons ferro (II) e ferro (III) organizados alternadamente e intercalados por grupos ciano (CN), com cada um dos centros metálicos coordenado a seis destes ligantes, compondo uma geometria octaédrica (HORNOK e DEKANY, 2007, SILVA et al, 2010). Nanotubos de carbono de parede simples (do inglês “*single walled carbon nanotubes*” – SWCNT) e as PB NPs foram utilizados para preparo do nanocompósito (PB-SWCNT). De maneira geral, a estrutura química dos nanotubos se baseia em uma ou mais folhas de grafeno enroladas de forma cilíndrica e suas características incluem elevada resistência mecânica (COLEMAN et al, 2006), flexibilidade e resistência à ruptura quando dobrados ou torcidos. Portanto, conhecendo previamente as propriedades de ambos os materiais - nanotubos de carbono e azul da Prússia - espera-se que o nanocompósito formado entre os dois possua excelentes propriedades para a utilização como sensor (LI et al, 1996).

Neste sentido, utilizou-se a técnica camada-por camada (do inglês *layer-by-layer*, LbL) e os (nano)materiais PB NPs, PB-SWCNT e polialilamina (PAH) para construir duas plataformas- $\{PAH/PB\}_3$  e  $\{PAH/PB-SWCNT\}_3$  e em seguida investigar a interação com fármaco ibuprofeno.

### Metodologia

Na síntese de PB NPs, uma solução aquosa contendo 2 mL de  $K_3[Fe(CN)_6]$  (33mg,  $1 \times 10^{-4}$  mol) foi adicionada lentamente e sob contínua agitação a 8 mL de uma solução aquosa contendo  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  (20 mg,  $1 \times 10^{-4}$  mol), obedecendo a razão estequiométrica de 1:1. A adição de íons complexos  $[Fe^{III}(CN)_6]^{3-}$  à solução de  $Fe^{2+}$  resultou no surgimento imediato de um produto azul escuro, indicando a formação de complexo PB. Esta reação permaneceu em atmosfera inerte de nitrogênio ( $N_{2(g)}$ ) e ao abrigo de luz durante 12 horas.

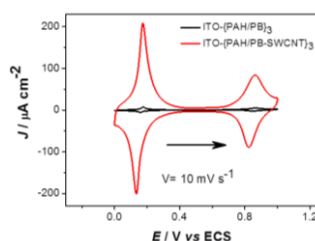
Para sintetizar o nanocompósito PB-SWCNT, preparou-se inicialmente 10 mL de uma solução aquosa de SWCNT  $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$  que permaneceu em ultrassom por 1 hora, para uma melhor dispersão dos SWCNT. Em seguida, uma alíquota de 8 mL desta foi utilizada para dissolver 20 mg de  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$  ( $1 \times 10^{-4}$  mol). Sobre a solução resultante foram adicionados, lentamente e sob contínua agitação, 2 mL de uma solução aquosa de  $K_3[Fe(CN)_6]$  (33 mg,  $1 \times 10^{-4}$  mol). O surgimento de um produto azul escuro evidenciou a formação de PB, que apresentou um  $\lambda_{m\acute{a}x}$  em 689 nm no espectro eletrônico. Esta reação permaneceu sob mesmas condições da síntese de PB NPs (sem SWCNT). As plataformas  $\{PAH/PB\}_3$  e  $\{PAH/PB-SWCNT\}_3$  foram preparadas a partir da técnica de automontagem

LbL. Empregou-se a voltametria cíclica no estudo eletroquímico dos sistemas e testes preliminares com ibuprofeno, variando as velocidades de varredura e em meio eletrolítico de KCl 0,20 mol L<sup>-1</sup>. A concentração do fármaco no interior da cela eletroquímica variou de 4,7 10<sup>-8</sup> a 5,1 x 10<sup>-7</sup> mol L<sup>-1</sup>.

### Resultados e Discussão

As plataformas {PAH/PB}<sub>3</sub> e {PAH/PB-SWCNT}<sub>3</sub> exibiram dois processos redox bem definidos com valores de  $E_{(1/2)I}$  em ~160 mV, atribuído a interconversão entre PW (“Prussian white”) e PB, e  $E_{(1/2)II}$  em ~850 mV, atribuído a interconversão entre PB e BG (“Berlim green”), como mostra a Figura 1. Avaliando-se o percentual de aumento das densidades de corrente para os sistemas estudados, observou-se que o sistema ITO-{PAH/PB-SWCNT}<sub>3</sub> apresentou, na mesma velocidade de varredura, um aumento das densidades de corrente de 2.600 %, que pode ser justificado pelo contato supramolecular direto entre os SWCNT e PB NPs que ocorre numa mesma camada, favorecendo assim o transporte eletrônico dentro das multicamadas. Este resultado está de acordo com o trabalho de Luz e colaboradores, que observaram uma melhora na resposta eletroquímica da ftalocianina tetrasulfonada de cobalto II (FtTsCo(II)), devido à interação supramolecular de transporte de carga entre FtTsCo(II) e SWCNT (LUZ et al, 2011).

Figura 1 – Voltamogramas cíclicos (VCs) para as plataformas contendo PB NPs, em KCl 0,2 mol L<sup>-1</sup>, área do eletrodo de ITO = 0,25 cm<sup>2</sup> e T = 25 °C.



É reportado na literatura que os SWCNT podem acomodar fármacos em suas cavidades, o que os torna interessantes modelos para estudos de sensores e complexos de inclusão. Neste sentido, investigou-se a capacidade da plataforma {PAH/PB-SWCNT}<sub>3</sub> de responder indiretamente à adição de ibuprofeno, uma vez que esta espécie não apresenta atividade eletroquímica na faixa de potencial estudada. Por não apresentar SWCNT imobilizados em suas camadas, a plataforma {PAH/PB}<sub>3</sub> pode ajudar no entendimento do mecanismo de inclusão e/ou difusão do ibuprofeno ao longo das bicamadas.

Desta forma, a Figura 2a ilustra a diminuição das densidades de corrente para o eletrodo quimicamente modificado ITO-{PAH/PB}<sub>3</sub> após o incremento da concentração de ibuprofeno na cela eletroquímica, na faixa de 0,0 a 1,0 V.

Por ter apresentado uma alta reversibilidade, sensibilidade e favorecimento do segundo processo eletroquímico em velocidades elevadas, espera-se que o sistema ITO-{PAH/PB-SWCNT}<sub>3</sub> seja mais sensível à presença do ibuprofeno. Similar ao observado para a plataforma sem SWCNT, verificou-se uma diminuição das correntes faradaicas (Figura 2b). Porém, cabe ressaltar que não há relatos recentes na literatura de favorecimento para o segundo processo redox, o que torna esta plataforma promissora para aplicação em sensores e sistemas que exigem faixas de potencial mais elevadas e maiores concentrações de ibuprofeno. A Figura 3 ilustra o bloqueio das correntes faradaicas no eletrodo ITO-{PAH/PB-SWCNT}<sub>3</sub> após adição de ibuprofeno.

Figura 2 - VCs para as plataformas a) ITO- $\{PAH/PB\}_3$  e b) ITO- $\{PAH/PB-SWCNT\}_3$  em eletrólito KCl  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$  com adição de diferentes concentrações de ibuprofeno. Área do eletrodo de ITO =  $0,25 \text{ cm}^2$  e  $T = 25^\circ \text{ C}$ .

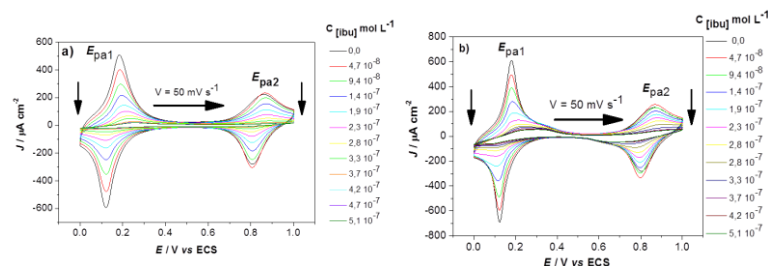
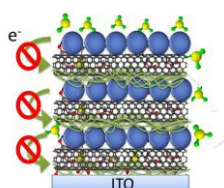


Figura 3 – Representação esquemática para o eletrodo ITO- $\{PAH/PB-SWCNT\}_3$  após adição de ibuprofeno.



## Conclusão

Desenvolveu-se as plataformas  $\{PAH/PB\}_3$  e  $\{PAH/PB-SWCNT\}_3$  e analisou-se a interação entre os eletrodos e o ibuprofeno, observando que houve uma diminuição nas correntes faradaicas com a adição do fármaco. Entretanto, a plataforma contendo SWCNT apresentou propriedades eletroquímicas diferenciadas como reversibilidade, sensibilidade e o favorecimento do segundo processo eletroquímico, sendo interessante modelo para desenvolvimento de novos sensores e biosensores.

## Apoio

CNPq e nBioNet (CAPES).

## Referências Bibliográficas

- COLEMAN, J. N.; *et al.* Small But Strong: A Review of the Mechanical Properties of carbon Nanotube-Polymer Composites. **Carbon**, v. 44, p. 1624 -1652, 2006.
- HORNOK, V.; DÉKÁNY, I. Synthesis and stabilization of Prussian blue nanoparticles and application for sensors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 309, p. 176-182, 2007.
- LI, W. Z.; *et al.* Large-scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. **Science**, v. 274, p. 1701 – 1703, 1996.
- LUZ, R. A. S.; *et al.* Supramolecular Architectures in Layer-by-Layer Films of Single-Walled Carbon Nanotubes, Chitosan and Cobalt (II) Phthalocyanine. **Materials for Chemistry and Physics**, v. 130, p. 1072 - 1077, 2011.
- SILVA, W. C.; *et al.* Compact microcubic structures platform based on self-assembly Prussian blue nanoparticles with highly tuneable conductivity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2010.
- TRISTANY, M.; *et al.* Palladium Nanoparticles Entrapped in Heavily Fluorinated Compounds. **Chemistry of Materials**, v. 18, n. 3, p. 716-722, 2006.

**Palavras-chave:** Azul da Prússia. Nanotubos de Carbono. Ibuprofeno.