

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de compostos inorgânicos porosos a base de sílica-titânia tem despertado grande interesse da comunidade científica por permitir a modificação de superfícies com grupos orgânicos, porém estes materiais apresentam baixa condutividade para aplicações eletroquímicas, sendo assim necessária a incorporação de um material condutor como o grafite, para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos auto-suportados. Neste sentido, o processo sol-gel é um dos métodos utilizados como estratégia de síntese destacando-se por ser uma técnica promissora para obtenção de materiais com características morfológicas específicas e alta dispersão dos componentes. Além disso, tem sido observado que a área específica desses materiais e sua porosidade possibilitam a imobilização de biomoléculas como a quitosana (QT). A QT é um dos biopolímeros mais abundantes na natureza e pode ser considerada como suporte ideal para imobilização de enzimas possibilitando a construção de biossensores eletroquímicos. Sendo assim, o presente trabalho descreve a síntese e caracterização de um compósito mesoporoso a base de sílica-titânia-grafite (SiTiG) e sua modificação com QT com o objetivo de servir como suporte para imobilização da enzima tirosinase (Ty) e posterior aplicação no desenvolvimento de sensores eletroquímicos para detecção de fenóis.

EXPERIMENTAL

O compósito SiTiG foi sintetizado através do método sol-gel utilizando como precursor inorgânico o tetraetilortosilicato e isopropóxido de titânio na presença de grafite. No compósito SiTiG foi realizada a imobilização de diferentes proporções de QT, os materiais obtidos foram denominados como SiTiG-QT5%, SiTiG-QT10% e SiTiG-QT15%. No material SiTiG-QT5% foi realizada a modificação da superfície com Glutaraldeído (Glut) e posteriormente a imobilização da enzima Ty, tais materiais foram denominados como SiTiG-QT5%-Glut e SiTiG-QT5%-Glut-Ty, respectivamente.



ESQUEMA 1: Preparação dos eletrodos de trabalho do compósito SiTiG e suas modificações

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados de TGA do compósito SiTiG antes e após as modificações com QT. Analisando as curvas obtidas, pode-se observar perda de massa na faixa de temperatura entre 300-500 °C, tais resultados evidenciam a presença de QT na amostra.

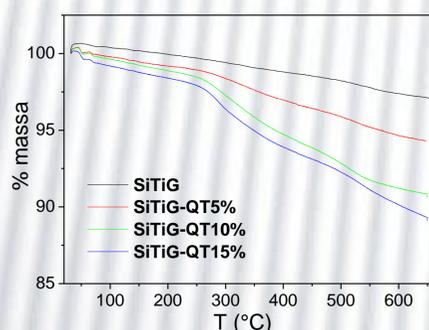


FIGURA 1: TGA dos materiais SiTiG, SiTiG-QT5%, SiTiG-QT-10% e SiTiG-QT15%.

Na Figura 2a mostra a curva de distribuição de tamanho de poros do SiTiG e suas modificações. Observa-se que todas apresentam poros na faixa de 10 a 50 nm, também é possível observar notável diminuição do volume de poros do material SiTiG após a imobilização de diferentes proporções de QT e Ty. Além disso, pode-se observar através das isotermas de adsorção e dessorção de N₂ que as amostras apresentaram isotermas características de materiais mesoporosos. (Figura 2b).

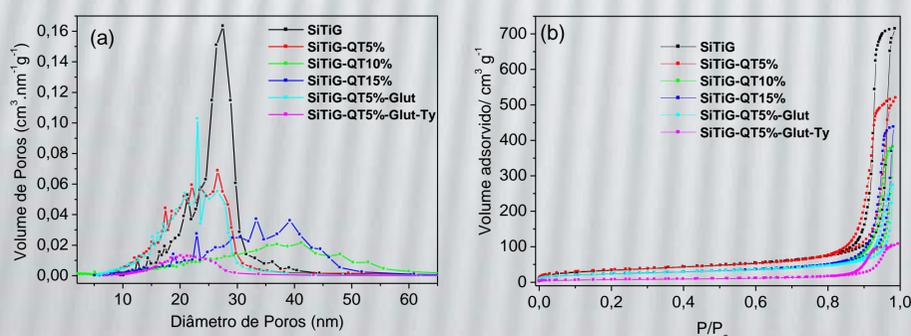


FIGURA 2: a) Curva de distribuição de tamanho de poros e b) Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ do compósito SiTiG e suas modificações.

Na tabela 1 estão apresentados os resultados de área específica (m².g⁻¹) e volume de poros (cm³.g⁻¹) dos materiais. Através dos mesmos, pode-se observar que a área do material SiTiG permanece praticamente constante após a imobilização de 5% de QT e para os materiais com 10% e 15% de QT a mesma diminuiu. Outro fator relevante é que a área superficial do compósito SiTiG-QT5% não apresentou variações com a incorporação de glutaraldeído, porém com a imobilização da enzima Ty, pode-se observar diminuição da área específica de 119m².g⁻¹ (SiTiG-QT5%-Glut) para 27m².g⁻¹ (SiTiG-QT5%-Glut-Ty).

TABELA 1: Resultados de área superficial e volume de poros para as diferentes modificações realizadas no compósito -SiTiG.

Amostra	Volume de Poros (cm ³ .g ⁻¹)	Área Superficial (m ² .g ⁻¹)
SiTiG	1,10	122
SiTiG-QT5%	0,79	119
SiTiG-QT10%	0,58	82
SiTiG-QT15%	0,67	82
SiTiG-QT5%-Glut	0,72	119
SiTiG-QT5%-Glut-Ty	0,17	27

Nos ensaios de voltametria cíclica dos materiais SiTiG-QT5%, SiTiG-QT10% e SiTiG-QT15% foi utilizada uma solução sonda K₃[Fe(CN)₆]/K₄[Fe(CN)₆] 1 mmol L⁻¹, sendo que o material SiTiG-QT5% apresentou maior área eletroativa.

A quantificação de Ty imobilizada na amostra SiTiG-QT5%-Glut foi controlada pelo método de Lowry, indicando 100% de rendimento. Com o eletrodo construído a partir da amostra SiTiG-QT5%-Glut-Ty foram obtidas voltametrias cíclicas com adições de diferentes concentrações de catecol, dopamina e pirogalol, as mesmas estão apresentadas nas figuras 3a, 3b e 3c, respectivamente. Observou-se uma correlação linear entre a concentração do analito e a intensidade de corrente do pico anódico.

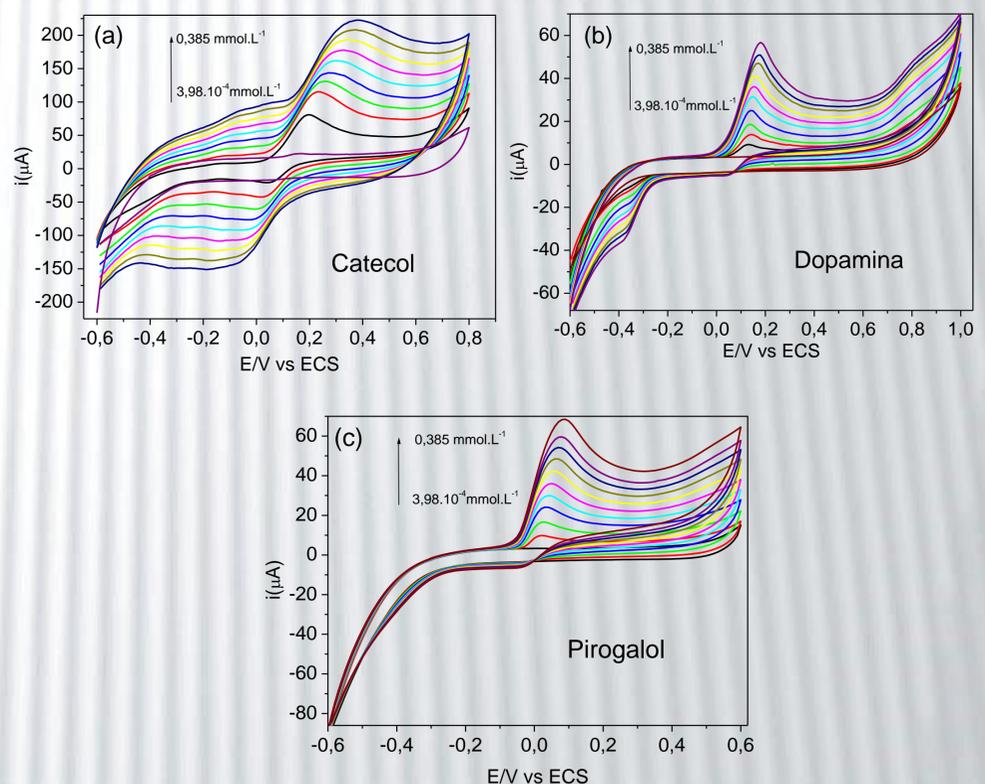


FIGURA 3: Voltametrias cíclicas do compósito modificado SiTiG-QT5%-Glut-Ty com adição de diferentes concentrações de a) catecol b) dopamina c) pirogalol.

CONCLUSÃO

Foi possível sintetizar um compósito mesoporoso a base de sílica-titânia-quitosana e realizar modificações da superfície do mesmo com QT e Glut permitindo assim a imobilização da enzima Ty. A caracterização dos materiais evidenciou que a enzima foi efetivamente imobilizada na matriz e além disso o material apresentou características condutoras e resposta para detecção de analitos como catecol, pirogalol e dopamina que viabilizam sua futura aplicação como sensor eletroquímico

AGRADECIMENTOS