

ELETRCATÁLISE DA DOPAMINA UTILIZANDO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO COM COBRE DIVALENTE ADSORVIDO NO FOSFATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM MABA

Mauricio Guilherme Vieira (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: mauricio.g.v@hotmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: dopamina, voltametria cíclica, adsorção

Resumo:

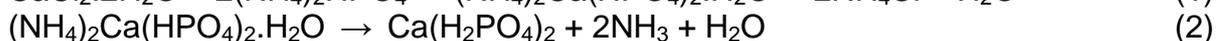
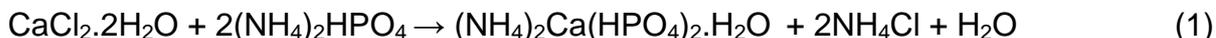
O composto fosfato de cálcio (CaP) foi preparado e intercalado com o ácido m-aminobenzóico (MABA), resultando no composto CaP/MABA. Em seguida a superfície do composto CaP/MABA foi adsorvido o íon Cu(II) (CaP/MABA/Cu(II)). Esse composto foi utilizado para construção de eletrodos quimicamente modificados juntamente com pasta de carbono. Todos estes compostos foram caracterizados através da análise elementar, difração de raios X e estudo eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Introdução

A dopamina (DA) (3,4-dihidroxifeniletilamina) é uma catecolamina de grande interesse clínico e farmacêutico, que atua como mediador químico no sistema nervoso central, cardiovascular e hormonal, sendo a sua concentração, no fluido extracelular, menor que a do ácido ascórbico (AA) presente. A deficiência de dopamina no sistema nervoso central causa sérias doenças como mal de Parkinson e Esquizofrenia. Portanto, sua determinação *in vitro* e em vivo tem atraído muita atenção. O interesse maior no desenvolvimento destes sensores voltamétricos está na vantagem de ser possível a sua utilização em organismo vivo para a detecção dos neurotransmissores no fluido extracelular do sistema nervoso central com a detecção da DA na presença de alta concentração de ácido ascórbico, que é oxidado no mesmo potencial da DA em eletrodos não modificados (CAZULA, LAZARIN, 2017). No presente trabalho será estudado o comportamento eletroquímico do eletrodo quimicamente modificado (EQMs) com o composto fosfato de cálcio (CaP) intercalado com ácido m-aminobenzóico (MABA) e adsorvido com o Cu(II). Primeiramente efetuou-se a intercalação do MABA no composto CaP, gerando o composto CaP/MABA e neste foi adsorvido o íon Cu(II), através da reação de CuCl_2 em solução etanólica. Os compostos foram caracterizados por análise elementar e difração de raios X. O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica, utilizando EQMs com os materiais incorporados em eletrodo de pasta de carbono, sendo estes utilizados na eletrocatalise da dopamina.

Materiais e métodos

O fosfato de cálcio foi sintetizado pela reação do cloreto de cálcio com o fosfato de amônio dibásico sob aquecimento de 363 K, cujas reações podem ser escritas:



A intercalação foi realizada pela agitação em banho termostatizado do fosfato de cálcio em solução etanólica do ácido m-aminobenzóico. A adsorção do íon metálico Cu(II) na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações 3,5 x 10⁻³ a 4,0 x 10⁻² mol.dm⁻³. Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaP/MABA, que foram agitadas mecanicamente por duas horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se 5,00 cm³ do sobrenadante para a determinação em triplicata das concentrações do metal no equilíbrio (C_s), por titulação direta com EDTA 0,010 mol dm⁻³, usando-se como indicador murexida. Por diferença do número de mols do metal adicionado (n_a) e o número de diferença do número de mols no equilíbrio (n_s) (não adsorvido), dividido pela massa do composto intercalado (m), determinou-se o valor de (n_f), número de mols de metal adsorvido na superfície por grama de composto intercalado, sendo, portanto uma medida do grau de cobertura para cada uma das condições experimentais utilizadas. As medidas eletroquímicas foram efetuadas em um Sistema eletroquímico Autolab Eco Chemie B.V. Os eletrodos de trabalho de pasta de carbono foram formados por uma mistura de grafite em pó (20 mg) com 20 mg dos compostos CaP/MABA e CaP/MABA/Cu(II), mais uma gota de Nujol. Esta é colocada na extremidade de um tubo de vidro que contém uma placa de platina, soldada a um fio de platina e este a um fio de cobre.

Resultados e Discussão

A análise elementar de cálcio e fósforo para o composto sintetizado fosfato de cálcio foram 26,3 e 17,2 %, respectivamente. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular Ca(H₂PO₄)₂. A quantidade do ácido m-aminobenzóico intercalado no fosfato de cálcio foi de 9,07 % de átomos do nitrogênio, que corresponde 6,48 mmol g⁻¹. Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância de d = 947 pm, no fosfato de cálcio intercalado com o ácido p-aminobenzóico, quando comparado com d = 535 pm da matriz. Um aumento de 412 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre na superfície interna do suporte inorgânico. Na Figura 1a encontra-se a isoterma de adsorção do íon metálico Cu(II) no CaP/MABA e na Figura 1b a forma linearizada da isoterma. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi 1,43 mmol g⁻¹ para CaP/MABA/Cu(II). O número médio de ligantes coordenados ao íon metálico (n) 4 e o coeficiente de seletividade (Γ_n) 516 dm³ mol⁻¹.

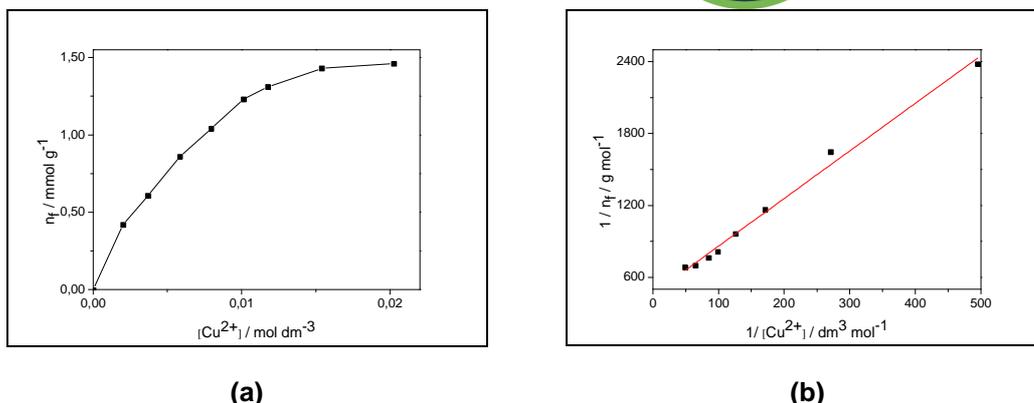


Figura 1- (a) Isoterma de adsorção do íon metálico Cu^{2+} imobilizado na superfície do CaP/MABA, em solução etanólica, a 25 °C. (b) sua forma linearizada ($1/n_f$ versus $1/[\text{Cu}^{2+}]$).

Após a preparação dos eletrodos quimicamente modificados foram obtidos os voltamogramas cíclicos, no intervalo de potencial de -1,0 a 1,0 V, sob argônio. Para o eletrodo modificado com CaP/MABA nenhuma corrente de pico foi observada, entretanto, um acoplamento redox foi verificado ao se usar o eletrodo CaP/MABA/Cu(II). Observou-se que o potencial médio foi de $E_m = 0,22$ V. Para verificar a estabilidade química do CaP/MABA/Cu(II), foram feitas várias varreduras numa faixa de potencial entre -1,0 e 1,0 V vs ECS a uma velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} com o eletrodo modificado imerso numa solução de tampão fosfato $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$. Os resultados indicam que nenhuma variação significativa foi observada antes de 100 ciclos redox. As intensidades de corrente de pico permaneceram praticamente constantes, logo o complexo de cobre (II) está fortemente aderido sobre o CaP/MABA. A natureza do eletrólito suporte não produziu nenhuma influência significativa no E_m , cujos valores variaram entre 0,22 e 0,23 V. Estes resultados indicam que o eletrólito suporte não está interagindo com a superfície da matriz e não produz nenhuma mudança significativa no potencial médio. A oxidação do ácido ascórbico na superfície do eletrodo CaP/MABA/Cu(II) é mostrado na Figura 2. A curva de voltametria cíclica na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de solução de dopamina em pH 7,2 mostrou um aumento da corrente de pico anódico do eletrodo.

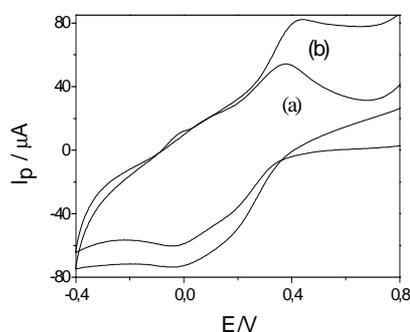


Figura 2: Voltamograma cíclico do eletrodo CaP/MABA/Cu(II) na ausência (a) e na presença da dopamina (b). Velocidade de varredura: 20 mVs^{-1} .

O gráfico da corrente de pico anódico versus a concentração da dopamina é mostrada na Figura 03. Uma correlação linear com a concentração do ácido entre $0,35 \times 10^{-3}$ e $1,60 \times 10^{-3}$ mol.dm⁻³ foi observada. O eletrodo apresentou-se estável, com uso diário no mínimo de três meses, sem mudanças significativas na resposta.

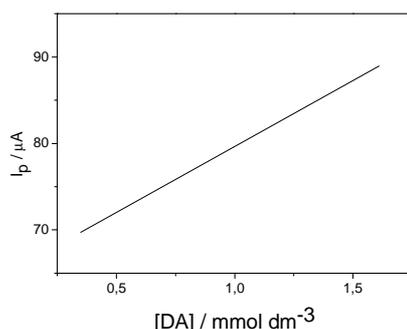


Figura 03. Gráfico da corrente de pico anódico versus concentração de dopamina em tampão fosfato $0,10$ mol dm⁻³. Velocidade de varredura de 20 mVs⁻¹.

Conclusões

O fosfato de cálcio foi sintetizado e este composto apresentou-se cristalino e lamelar. O resultado das isotermas de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaP/MABA/Cu(II). Não observou lixiviação do complexo. A natureza do eletrólito suporte não afetou significativamente a resposta dos eletrodos. Os eletrodos não apresentaram mudanças significativas em suas respostas após 100 determinações, o que caracteriza uma boa estabilidade quando se trata de eletrodo de pasta de carbono. Essas características fazem com que os presentes materiais sejam muito atrativos para serem utilizados como sensores para dopamina.

Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá, CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Referência

CAZULA, B.B. LAZARIN, A. M. Development of chemically modified carbon paste electrodes with transition metal complexes anchored on silica gel. **Materials Chemistry and Physics**. vol. 186, p. 470-477, 2017.