PREPARAÇÃO DE UM ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM COMPLEXO DE Co(II) PARA ELETROOXIDAÇÃO DA DOPAMINA

Julia Batista Rocha (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Marco Antonio Gonçalves Benetti, Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: ra107141@uem.br

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: intercalação, adsorção, dopamina

Resumo:

O composto fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi intercalado com ácido 3-aminobenzóico (MABA) e adsorvido com o Co(II). Primeiramente efetuou-se a intercalação do MABA no composto CaPP, gerando o composto CaPP/MABA e neste foi adsorvido o íon Co(II), através da reação de $CuCl_2$ em solução etanólica. Os compostos foram caracterizados por análise elementar e estudo eletroquímico.

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 fluído 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 fenilfosfonato de cálcio (CaPP) intercalado com ácido 3-aminobenzóico (MABA) e adsorvido com o Co(II). Primeiramente efetuou-se a intercalação do MABA no composto CaPP, gerando o composto CaPP/MABA e neste foi adsorvido o íon Co(II), através da reação de $CoCl_2$ em solução etanólica. Os compostos foram caracterizados por análise elementar. O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria cíclica, utilizando EQMs com os

materiais incorporados em eletrodo de pasta de carbono, sendo estes utilizados na eletrocatálise da dopamina.

Materiais e métodos

O fenilfosfonato de cálcio foi preparado pela reação do cloreto de cálcio com o ácido fenilfosfônico, sendo que após a mistura em meio aquoso, é adicionado hidróxido de sódio, cujo procedimento utilizado é representado na reação abaixo:

$$CaCl_2 + 2C_6H_5PO_3H_2 \quad Ca(C_6H_5PO_3H)_2 + 2HCl \quad (1)$$

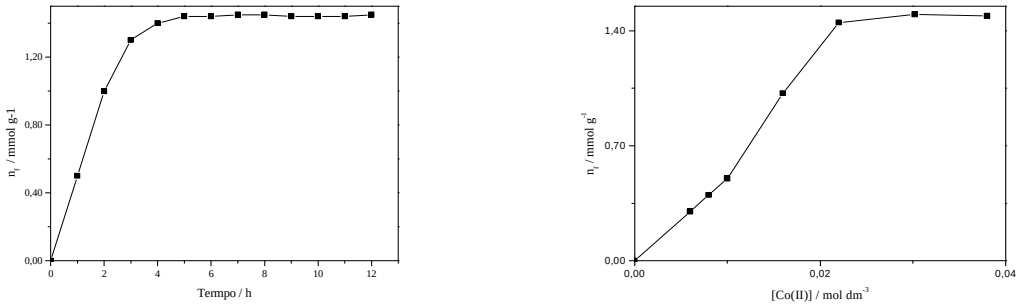
A intercalação foi realizada pela agitação em banho termostatizado do fenilfosfonato de cálcio em solução etanólica do ácido 3-aminobenzóico. O método de batelada foi utilizado na obtenção das isotermas de tempo e de concentração na adsorção do íon Co(II) no CaPP/MABA. O número de mols de metal adsorvido na superfície por grama do CAPP/MABA é calculado pela diferença entre o número de mols de Cu(II) adicionado (n_a) e o número de mols de metal no equilíbrio (n_s) (não adsorvido), dividido pela massa do composto CaPP/MABA (m) como mostra a equação $n_f = (n_a - n_s)/m$.

Em todas as determinações foram usados aproximadamente 100,0 mg em vários frascos, aos quais foram adicionados 10,0 cm^{-3} de solução de Co(II) em etanol para o composto CaPP/MABA. As suspensões foram agitadas em agitador orbital em banho termostatizado à 298 ±1 K . Após a agitação foram retiradas alíquotas do sobrenadante, a fim de se determinar as concentrações do metal no equilíbrio (C_s), o que foi feito por titulação direta com EDTA (0,010 mol dm^{-3}), usando-se murexida como indicador. As medidas eletroquímicas foram efetuadas em um Potenciostato 263A.EG&C PAR. O eletrodo de referência usado foi o eletrodo Ag/AgCl saturado com KCl, dupla junção, Orion, modelos 90-02 (E^o = 0,197 V *vs* EPH) e o eletrodo auxiliar foi um fio de platina. O eletrodo de trabalho utilizado para o estudo foi o eletrodo de pasta de carbono CaPP/MABA e CaPP/MABA/Co(II). As pastas foram preparadas misturando-se 20 mg do composto, 30 mg de grafite e uma gota de nujol. Os eletrodos foram construídos colocando-se na extremidade de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno uma placa de platina, deixando uma cavidade de 2 mm na extremidade para colocação da pasta. A esta placa foi soldado um fio de platina e, a este, um fio de cobre para contato elétrico com o aparelho

Resultados e Discussão

A analise elementar de cálcio, fósforo, carbono e hidrogênio para o composto sintetizado fenilfosfanato de cálcio foram 10,1, 15,6, 37,2 e 3,0 %, respectivamente. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular $Ca(HO_3PC_6H_5)_2.2H_2O$. A quantidade do ácido 3-aminobenzóico intercalado no fenilfosfonato de cálcio foi de 4,5 % de átomos do nitrogênio,

que corresponde 3,2 mmol g^{-1}. As isotermas com variação do tempo foram feitas com o objetivo de se obter a condição necessária para o processo de adsorção atingir o máximo de saturação. A Figura 1a mostra os dados obtidos entre 1 a 12 h e concentrações fixas 2,20 x 10^{-3} mol dm^{-3} de $CoCl_2$ e massa constante da matriz. Através do patamar obtido pode-se considerar que o tempo ótimo para a realização das isotermas com variação de concentração é de 4 h. A Figura 1b mostra a isoterma obtida variando-se a concentração do Co(II). Verificou-se que, com o aumento da concentração o número de moles fixos de cobre adsorvido alcança um patamar, condição em que os sítios de adsorção são ocupados. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi de 1,44 mmol.g^{-1}.



(a) **(b)**

Figura 1- (a) Isoterma com variação de tempo da adsorção da solução etanólica 2,20 x 10^{-3} mol dm^{-3} de $CoCl_2$ com 100,0 mg do CaPP/MABA. **(b)** Isoterma de adsorção do íon metálico Co(II) imobilizado na CaPP/MABA em solução etanólica, a 25 ^{o}C

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 CaPP/MABA nenhuma corrente de pico foi observada, entretanto, um acoplamento redox foi verificado ao se usar o eletrodo CaPP/MABA/Co(II). Nesse caso, observou-se que o potencial médio foi de E_m = -0,16 V, estimado pela média aritmética simples dos potencias de pico. Para verificar a estabilidade química do CaPP/MABA/Co(II), foram feitas várias varreduras numa faixa de potencial entre -1,0 e 1,0V e os resultados indicam que nenhuma variação significativa foi observada antes de 100 ciclos redox (Figura 2).

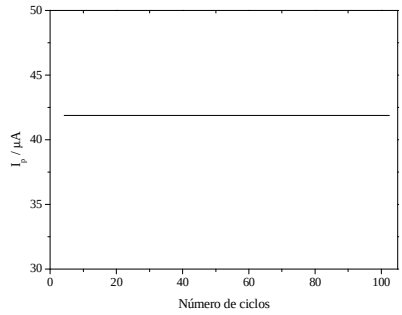


Figura 2. Gráfico de corrente de pico, Ip vs número de ciclos, para o eletrodo CaPP/MABA/Co(II), sob atmosfera de argônio.Tampão fosfato 0,10 mol dm^{-3}.

Nos voltamogramas com o eletrodo CaPP/MABA/Co(II) (Figura 3) foi verificado um aumento da intensidade de corrente, que foi atribuído a eletrooxidação da dopamina, sendo indicativo de que o par redox cobalto também está envolvido na sua oxidação em potencial mais catalítico. O elétrodo apresentou-se estável, com uso diário no mínimo de dois meses, sem mudanças significativas na resposta.

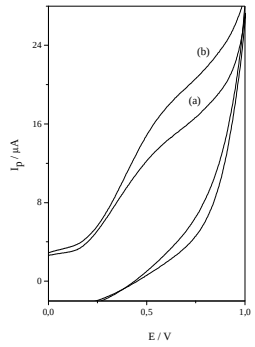


Figura 3. Voltamograma cíclico do eletrodo CaPP/MABA/Co(II) na (a) ausência e (b) presença da dopamina (tampão fosfato 0,10 mol dm^{-3}). Velocidade de varredura: 20 mVs^{-1}.

Conclusões

Os compostos foram obtidos e a análise do resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção da CaPP/MABA adsorvida com o Co(II). O complexo de Co(II) foi eficientemente imobilizados no CaPP/MABA

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 o presente material seja muito atrativo para ser utilizado como sensor para a dopamina.

Agradecimentos

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

Referências

LAZARIN, A. M. Airoldi, C. Intercalation of methylene blue into barium phosphate – synthesis and electrochemical investigation. **Analytica Chimica Acta.** vol. 523, p. 89-95, 2005.

RAJ, C. R. OHSAKA, T. Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. vol. 496, n. 1-2, p. 44-49, 2001.