Eletrodos de carbono cerâmico SiO2/C modificados com complexos de rutênio-areno e nanopartículas metálicas para aplicação como sensores eletroquímicos

Guilherme Bonifácio Rosa (PIBIC/UEPG), Juliane Rutckeviski Ciórcero, Ivelise Dimbarre Lao Guimaraes, Luana Gonçalves, Karen Wohnrath, Christiana Andrade Pessoa (Orientador), e-mail: christianapessoa@hotmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de química (DEQUIM).

Ciências Exatas e da Terra, Química, Química Inorgânica.

Palavras-chave: eletrodo de carbono cerâmico, complexos de rutênio-areno, nanopartículas metálicas, sensores eletroquímicos.

Resumo

A matriz de sílica oriunda do método sol-gel quando dopada com pó de carbono grafite, resulta em um material termicamente e mecanicamente resistente. A incorporação de espécies eletroativas nessa matriz pode aumentar a sensibilidade e seletividade destes materiais para a detecção de diferentes biomoléculas, tais como neurotransmissores e fármacos por exemplo. No presente trabalho, foram usados complexos de rutênio-areno ([Ru(*p*-cim)P(*4*-MeO-C_6H_4)$_3$ Cl_2] e [Ru(*p*-cim)P(3,5-$C(CH_3$)$_3$ -C_6H_3)$_3$ Cl_2]) e nanopartículas metálicas de ouro para a modificação da matriz de sílica. Após a modificação, foram realizados estudos de caracterização morfológica (MEV-FEG), espectroscópicos (RAMAN) e eletroquímica dos eletrodos modificados (voltametria cíclica e de onda quadrada, espectroscopia de impedância eletroquímica). Os eletrodos foram aplicados na detecção eletroquímica de triptofano, que é um neurotransmissor.

Introdução

Os eletrodos de carbono cerâmico foram sintetizados pela primeira vez por O'Lev e colaboradores em 1994 pela metodologia sol-gel [1], e desde então estudos relacionados à modificação da matriz de silicato com espécies eletrocatalisadoras têm sido descritos [2]. O eletrodo de carbono cerâmico (ECC) tem várias vantagens, tais como a grande resistência mecânica e térmica com a possibilidade de incorporação de espécies eletrocatalíticas que podem melhorar a sensibilidade eletroquímica e também seletividade. O material obtido se apresenta bastante homogêneo e com porosidade acentuada, que aumenta a área eletroativa, além de apresentar uma síntese rápida, simples e muito versátil. A síntese por processo sol-gel é atrativa pelo fato de não precisar de temperaturas elevadas, permitindo a obtenção de um material com a rigidez de materiais cerâmicos e reatividade acentuada de materiais orgânicos [3].

Os complexos de rutênio-areno possuem ampla aplicação, desde fármacos (antibactericidas e anticancerígenos) à eletrocatalisadores para determinação de fármacos e moléculas bioativas [4]. Além disso, o uso de complexos de rutênio apresenta como vantagem a facilidade de mudança no estado de oxidação do íon ($Ru^{+2/+3}$), como também a incorporação da molécula na matriz de sílica sem a lixiviação em solução e aumento da sensibilidade de corrente. As nanopartículas de ouro (AuNps) tem uma ampla aplicação na modificação de eletrodos por apresentarem baixa toxicidade, biocompatibilidade, alta atividade eletrocatalítica e

alta estabilidade durante as reações eletroquímicas, aumentando a sensibilidade e adsorção de espécies modificadoras na superfície do eletrodo. Neste trabalho, as AuNps foram obtidas a partir da redução do complexo $[AuCl_4]^-$ por $NaBH_4$ e estabilizadas pelo 3-n-propil-(2-amino-4-metil)piridínio silsesquioxano ($Si_2A_4MPy^+Cl^-$). Os eletrodos de carbono cerâmico foram modificados tanto com as AuNps como com os complexos de rutênio-areno de modo a incrementar as suas propriedades eletrocatalíticas na presença do aminoácido triptofano.

Material e Métodos

Na síntese dos ECC, adicionou-se 1,2 mL de metiltrimetoxisilano (MTMOS), 1,5 mL de metanol, 15 µL de HCl 37%(v/v) e 1,8 g de pó de grafite na respectiva ordem. Após a secagem, o material foi submetido às caracterizações tais como difração de raios X (DRX), espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para a modificação dos ECC com os complexos de rutênio-areno, foram preparadas soluções a partir de 30 mg dos complexos (1) e (4) dissolvidos em 1,5 mL de metanol e 0,75 mL de clorofórmio, respectivamente. O mesmo processo foi realizado para a síntese de ECC modificados com AuNps, em que 500 µL da suspensão coloidal foram adicionadas à síntese. Para o preparo das AuNps, o método consiste na redução do ouro do complexo $[AuCl_4]^{-1}$ por borohidreto de sódio ($NaBH_4$). As AuNps são estabilizadas pelo 3-n-propil-(2-amino-4-metil) piridínio silsesquioxano ($Si_2A_4MPy^+Cl^-$) em meio aquoso. Os ECC foram modificados com complexos de rutênio por duas metodologias, com a adição dos modificadores antes da etapa de hidrólise na adição de HCl (método **A**) e pela adição dos mesmos após a etapa de hidrólise (método **B**), obtendo os sistemas $ECC(1)_{a/b}$, e $ECC(4)_{a/b}$. Os eletrodos modificados com AuNp foram modificados em duas metodologias diferentes, com a adição das AuNp antes da etapa de hidrólise (método **A**) e com a adição das AuNp sobre o pó de carbono grafite usado na dopagem do material (método **B**). O material modificado pela combinação de complexos de rutênio e AuNp foram modificadas pela mesma metodologia para modificação dos sistema ECCAu mantendo a adição dos complexos de rutênio sempre antes da hidrólise ($ECC(1)Au_{a/b}$ e $ECC(4)Au_{a/b}$).

Resultados e Discussão

A espectroscopia RAMAN é importante para analisar as propriedades estruturais do material, como por exemplo, a desordem microscópica da estrutura. Em todos os sistemas pode-se conferir a presença das bandas características do carbono em uma em 1329 cm^{-1},1563 cm^{-1} e outra em 2687 cm^{-1} que estão relacionadas às bandas D, G e G'(ou 2D), respectivamente. Como a banda D ao carbono sp^3 e a banda G relativa ao carbono em sp^2, se um material tiver esta banda com uma intensidade maior e mais evidente que a banda D o material grafítico está altamente ordenado. A partir da razão entre os valores de intensidade I_d/I_g pode-se estimar o grau de desordem do material. Quanto menor este valor, menor serão os defeitos, sendo para o carbono pirolítico altamente orientado (HOPG), o valor desta razão está entre $0,05< I_d/I_g<0,3$. Os valores de intensidade das bandas D e G e a razão I_d/I_g, podem ser conferidas na Tabela 1.

Tabela 1- Valores de I_d, I_g e I_d/I_g do compósito não modificado e quimicamente modificados com complexos de rutênio-areno e nanopartículas metálicas.

Sistemas	I_d	I_g	I_d/I_g
CCGraf	614,00	4886,00	0,125
$CC(1)_a$	268,20	3080,15	0,087
$CC(1)_b$	913,30	10141,50	0,090

ISSN 1676-0093

$CC(4)_a$	772.00	16039.33	0,048
$CC(4)_b$	458,50	6467,50	0,071
$CCAu_a$	302,0	7514,0	0,040
$CCAu_b$	306,0	4005,0	0,076
$CC(1)Au_a$	520,0	6340,0	0,082
$CC(1)Au_b$	224,0	1428,0	0,157
$CC(4)Au_a$	596,0	4839	0,123
$CC(4)Au_b$	880,0	7900,0	0,112

Fonte: O autor.

Ao comparar os resultados dos sistemas modificados com o sistema não modificado (CCgraf), pode-se notar que a incorporação de complexos de rutênio-areno proporcionou uma maior organização estrutural do material. Ao comparar as razões apresentadas pelos ECC modificados obtidos pelos diferentes métodos, pode-se observar que os sistemas modificados pelo método **B** têm valores de I_d/I_g maiores do que os sistemas modificados pela metodologia **A**, indicando que as sínteses de eletrodos modificados podem ser mais vantajosas com a inserção de complexos de rutênio antes da etapa de hidrólise no processo sol-gel. De modo, a verificar a potencialidade destes materiais no desenvolvimento de sensores eletroquímicos, estudos de voltametria cíclica foram realizados na presença de presença de $[Fe(CN)_6]^{-3/-4}$ (Tabela 2).

Tabela 2 – Valores de Intensidade de corrente anódica e catódica e a razão entre esses valores (I_{pa}, I_{pc} e I_{pa}/I_{pc} respectivamente), potenciais de oxidação e redução e a a variação de potencial no processo redox (E_{pa}, E_{pc} e ΔE_p).

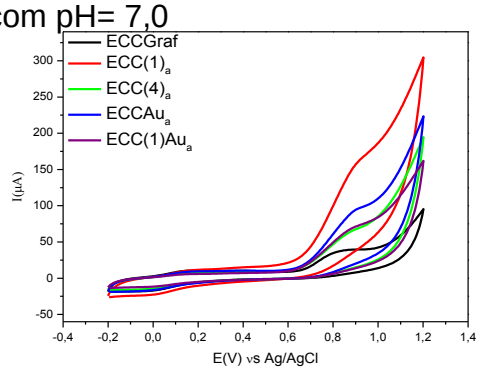
Sistemas	I_{pa} (μA)	I_{pc} (μA)	I_{pa}/I_{pc}	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	ΔE_p (V)
$ECC(1)_a$	157,0	117,0	1,34	0,31	0,09	0,22
$ECC(1)_b$	59	32	1,84	0,31	0,10	0,21
$ECC(4)_a$	157,0	107,0	1,47	0,33	0,08	0,24
$ECC(4)_b$	95,0	63,0	1,51	0,35	0,09	0,25
$ECCAu_a$	153,00	101,00	1,51	0,28	0,08	0,20
$ECCAu_b$	175,92	119,00	1,48	0,32	0,06	0,26
$ECC(1)Au_a$	233,00	177,58	1,31	0,29	0,10	0,19
$ECC(1)Au_b$	175,27	120,94	1,44	0,29	0,09	0,20
$ECC(4)Au_a$	-	-	-	-	-	-
$ECC(4)Au_b$	58,2	40,0	1,45	0,30	0,11	0,19

Fonte: O autor.

Pode-se observar pela Tabela 2 que maiores valores de corrente foram obtidos para os eletrodos modificados apenas com as AuNps e com o complexo (1) e as nanopartículas ($ECC(1)Au_a$), com a adição dos mesmos antes da etapa de hidrólise. O eletrodo quimicamente modificado com complexo de rutênio (4) combinado com às AuNps ($ECC(4)Au_a$) teve resultados com baixo desempenho nos estudos eletroquímicos, sem picos do par redox reversível, consequentemente não foi possível a obtenção dos dados de I_{pa}, I_{pc}, e ΔEp. Desta forma, para aplicação dos eletrodos para detecção de triptofano (*Trp*), foram selecionados os sistemas com melhores resultados de Ip obtidos pelos estudos de voltametria cíclica. Os ECC obtidos pela metodologia **A** (modificação antes da etapa de hidrólise) apresentaram resultados mais significativos, por isso, foram utilizados na etapa de detecção do *trp*.

O *trp* foi escolhido de modo a avaliar as propriedades de interação dos complexos de rutênio para uma futura aplicação dos mesmos como agentes anticâncer.

Figura 2 - Voltamogramas cíclicos dos sistemas ECCGraf, ECC(1), ECC(4), ECCAu e ECC(1)Au (todos modificados pelo método **A)** na presença de *trp* 10 mmol L^{-1} em tampão Britton-Robison com pH= 7,0



Fonte: O autor.

Nos ensaios de detecção de *Trp*, os potenciais de oxidação foram comparados com os valores da literatura [5], os quais ocorrem na faixa de 0,65 V – 0,85 V, próximos aos obtidos neste trabalho (0,84 V – 0,88 V). O ECC não modificado (ECCGraf), apresentou um menor valor de corrente quando comparado aos ECC modificados, indicando que a modificação tanto com os complexos (1) e (4) como com as AuNps proporcionam um aumento na sensibilidade dos ECCs para detecção de *Trp*.

Conclusões

A incorporação de complexos de rutênio e AuNps antes da etapa de hidrólise, pela metodologia **A,** mostrou ser a mais eficiente para a modificação do carbono cerâmico, o que pode ser conferido pelos valores de razão I_d/I_g (obtidos pelos espectros Raman) e também pelo comportamento eletroquímico. Os sistemas com melhor desempenho foram aplicados na detecção de triptofano. Resultados obtidos com os eletrodos quimicamente modificados, tanto com os complexos (1) e (4) como com as AuNps, se comparado ao eletrodo não modificado (ECCgraf), são mais sensíveis na detecção de triptofano.

Agradecimentos

Agradecimento à UEPG, ao C-Labmu e ao grupo GDEM.

Referências

[1] GUN, G; TSIONSKY,M.; LEV,O. Voltammetric studies of composite ceramic carbon working electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v.294, p.261-270, 1994;

[2]CIORCERO, J. R.; CALAÇA, G. N. ; PESSOA, C. A.; **Journal of the Eletrochemical Society**, v.22, p. 1-9, 2017;

[3]ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T.; A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova**, Vol. 25, Nº5, p. 835-841, 2002;

[4] MACHADO, S, et al. Eletrochemical Characterization of a Carbon Ceramic Electrode Modified with a Ru(II) Arene Complex and Its Aplication as Voltammetric Sensor for Paracetamol. **Journal of the Eletrochemical Society**. v.136, n.6, p.314-320, 2017;

[5]TANG, X, et al. Electrochemical determination of L-Tryptophan, L-Tyrosine and L-Cysteine using electrospun carbon nanofibers modified electrode; Talanta, n.80, p.2182 – 2186, 2010.