PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS

Bruna Maria Bevervanso Gonçalves (PIBIC/Cnpq/UEPG), Christiana Andrade Pessôa (Orientadora), e-mail: christianapessoa@hotmail.com.

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Ciências Exatas e da Terra, Química, Físico-Química, Eletroquímica

Palavras-chave: Eletrodos de carbono cerâmico, nanopartículas de ouro, sulfonamidas.

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos eletrodos de carbono cerâmico modificados com nanopartículas de ouro (ECC/AuNPs) utilizando como agente estabilizante das nanopartículas o cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (designado como $SiPy^{+}Cl^{-}$) e como precursor metiltrimetoxisilano (MTMOS). Estes ECC/AuNPs são uma alternativa promisora aos métodos convencionais de análise, devido às propriedades físico-químicas únicas das nanopartículas de ouro, atribuindo melhor sensibilidade e seletividade ao eletrodo. A potencialidade como sensor eletroquímico do ECC/AuNPs foi determinada através da detecção dos analitos sulfacetamida sódica (SFC) e sulfadiazina (SFD).

Introdução

Os eletrodos de carbono cerâmico (ECCs) possuem diversas vantagens, pois combinam as propriedades do método sol-gel (materiais porosos e de alta área superficial) com a alta condutividade dos materiais de carbono. Além disso, os ECCs também apresentam uma superfície renovável e alta estabilidade. [1]

Após a modificação dos ECCs com nanopartículas de ouro (ECC/AuNPs), é possível observar uma melhora significativa na sensibilidade e seletividade dos eletrodos, pois eles combinam as propriedades do método sol-gel com as propriedades físico-químicas das AuNPs (baixa toxicidade, biocompatibilidade, propriedades ópticas únicas, alta atividade eletrocatalítica e alta estabilidade durante as reações eletroquímicas). [2]

A sulfacetamida sódica (SFC) é um antibiótico bacteriostático de amplo espectro usado no tratamento de várias infecções da conjuntiva e da córnea causada por diversas bactérias [3]. A sulfadiazina (SFD) tem várias aplicações como agente antibacteriano sistêmico, como, por exemplo, na oftalmologia para tratamento de tracoma e toxoplasmose ocular [4]. Apesar da aplicação clínica, as sufonamidas apresentam efeitos colaterais, sendo necessário o desenvolvimento de técnicas sensíveis e rápidas para determinação destes fármacos. [5]

Portanto, neste projeto foram desenvolvidos ECC/AuNPs para detecção dos antibióticos da família das sulfonamidas, utilizando como agente estabilizante das AuNPs, o cloreto de 3-n-propilpiridínio silsesquioxano (designado como SiPy+Cl-) e como precursor para obtenção do ECC, o metiltrimetoxisilano (MTMOS).

Materiais e Métodos

Síntese dos eletrodos de carbono cerâmico modificados com nanopartículas de ouro (ECC/AuNPs):

Para a síntese das nanopartículas de ouro (AuNPs) foram misturados 4,0 mL de uma solução de 12,0 g/L de $SiPy^+Cl^-$ e 4,0 mL de uma solução de 27 mmol/L de $HAuCl_3.3H_2O$, sob agitação e em banho de gelo. Posteriormente, 4,0 mL de solução de 54 mmol/L do agente redutor $NaBH_4$ foi adicionada lentamente a mistura e a reação foi mantida por 3 h, sob agitação e em banho de gelo.

Após a síntese das AuNPs, 10,8 mL da solução, contendo AuNPs, foi adicionada a 1,8 g de pó de grafite e a pasta foi colocada na estufa por 48h à 90ºC para secagem. Após a secagem, os eletrodos foram confeccionados segundo a metodologia descrita por Lev e colaboradores [6]. De acordo com esta metodologia, 1,5 mL de solvente metanol (Aldrich) foram adicionados a 1,2 mL de precursor metiltrimetoxisilano (MTMOS) (Aldrich), agitando-se por alguns segundos. Em seguida, 15 µL de catalisador HCl 37 % (m/m) (Synth) foram transferidos a essa mistura, seguindo com nova agitação. Após a agitação, adicionou-se o pó seco de grafite contento a solução de nanopartículas de ouro e a pasta foi homogeinizada com o auxílio de um bastão de vidro. Por fim, para a compactação da pasta de carbono cerâmico, esta foi inserida em um tubo de polipropileno, e conectada a um fio de cobre para estabelecimento do contato elétrico. Em seguida, os eletrodos foram colocados em estufa para secagem da pasta, a 40 °C, durante 72 h.

Estudos eletroquímicos:

Após a confecção dos eletrodos, medidas eletroquímicas foram realizadas por voltametria cíclica (VC) utilizando um Potenciostato-galvanostato µAutolab, conectado a um microcomputador e controlado pelo software GPES v. 4.9. Para essas medidas, utilizou-se uma cela eletroquímica contendo uma solução de ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$) 5,0 x 10^{-3} mol L^{-1} em KCl 0,5 mol L^{-1} e três eletrodos: eletrodo auxiliar de Pt, eletrodo de referência de Ag/AgCl e o eletrodo de trabalho (ECC modificado com AuNPs). As medidas foram realizadas em um intervalo de potencial de -0,05 a 0,6 V, com uma velocidade de varredura de 25 mV s^{-1}.

Medidas eletroquímicas também foram realizadas na presença de soluções de 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1} de SFC e SFD. Estas medidas foram realizadas por voltametria cíclica em um intervalo de potencial de 0,5 V – 1,5 V e velocidade de varredura de 0,05 v s^{-1} e por voltametria de pulso diferencial (DPV) utilizando uma amplitude de 50 mV e velocidade de varredura de 50 mv s^{-1}.

Resultados e Discussão

Primeiramente, a resposta eletroquímica do ECC/AuNPs na presença de SFC e SFD foi investigada utilizando-se a técnica de voltametria cíclica (VC). A resposta também foi comparada com o ECC sem modificação. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos na ausência e na presença de SFC e SFD 1,0 x 10^{-2} mol L^{-1}, na faixa de potencial de 0,5-1,5 V e estão apresentados na Figura 1.

Na Figura 1 é possível observar que o ECC e ECC/AuNps na ausência de SFC ou SFD não apresenta picos redox na faixa de potencial estudada. Após a adição do analito, para ambos os eletrodos, há o aparecimento de um pico de oxidação irreversível, em aproximadamente 1,0 V, tanto para SFC e SFD. Com base nos valores apresentados na Tabela 1, pode ser constatado que o

ECC/AuNps apresentou uma melhor resposta de corrente na presença dos dois analitos, quando comparado com o ECC não modificado. Tal aumento de corrente pode ser atribuído as propriedades eletrocatalíticas das AuNps, além destas proporcionarem um incremento na área eletroativa destes eletrodos

Figura 1 – Voltamogramas cíclicos obtidos para o ECC/AuNPs e o ECC na presença de 1,00x10^{-2} mol L^{-1} de **(A)** SFC e **(B)** SFD, na faixa de potencial de 0,5-1,5 V, em tampão fosfato pH 7 e ν = 50 mVs^{-1}.

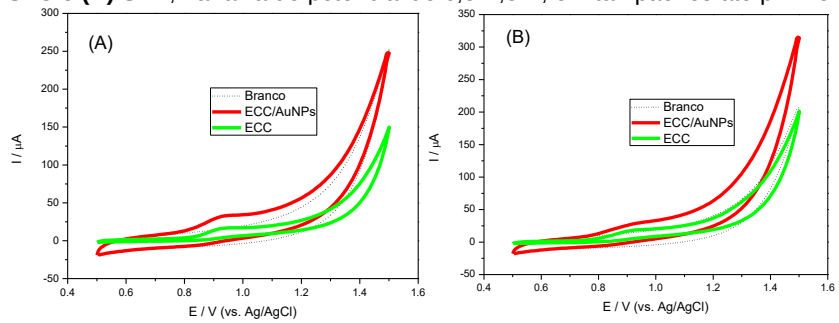
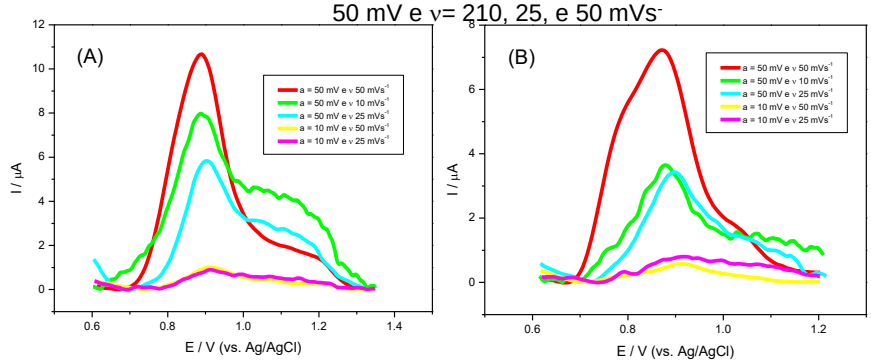


Tabela 1 – Valores de corrente e potenciais de pico anódico para o ECC/AuNps e ECC na presença de SFC e SFD.

Eletrodo	I_{pa} (µA) SFC	E_{pa} (V) SFC	I_{pa} (µA) SFD	E_{pa} (V) SFD
ECC/AuNPs	**9,81**	**0,92**	**9,05**	**0,91**
ECC	5,73	0,91	4,72	0,91

Como a técnica de voltametria de pulso diferencial (DPV) apresenta maior sensibilidade em processos redox irreversíveis, a mesma foi utilizada para detecção da SFC e SFD. Primeiramente, foi realizada a otimização dos parâmetros experimentais utilizados na DPV. A amplitude (a) foi variada em 10 e 50 mV e a velocidade de varredura (ν) em 10, 25 e 50 mVs^{-1}. Na Figura 2 estão apresentados os resultados obtidos.

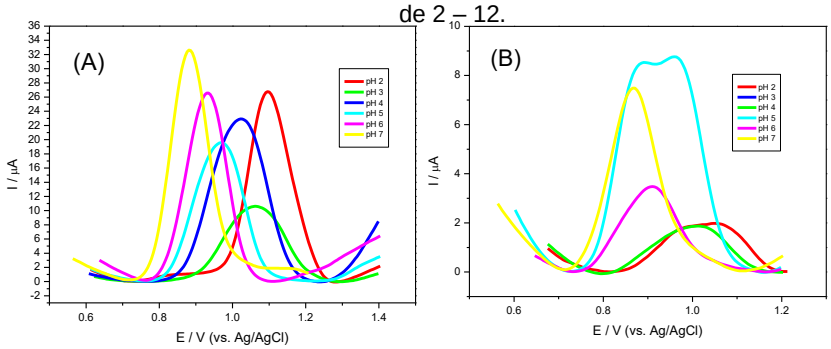
Figura 2 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o ECC/AuNPs na presença de 1,00x10^{-2} mol L^{-1} de **(A)** SFC e **(B)** SFD, na faixa de potencial de 0,5-1,5 V, em tampão fosfato pH 7,0. Parâmetros da dpv: a = 10 e 50 mV e ν= 210, 25, e 50 mVs^{-}



Com a diminuição dos valores da amplitude de pulso é possível observar uma menor intensidade na corrente de pico anódica, sendo os melhores parâmetros a = 50 mV e ν = 50 mVs^{-1} , para SFC e SFD. A partir da DPV, foram obtidos os seguintes parâmetros voltamétricos: I_{pa} = 10,67 µA e E_{pa} = 0,89 V para SFC e I_{pa} = 7,23 µA e E_{pa} = 0,87 V para SFD.

A oxidação das sulfonamidas em soluções aquosas é dependente do pH, sendo necessário o estudo da influência do mesmo na resposta voltamétrica do eletrodo na presença de SFC e SFD. O estudo foi realizado utilizando tampão BR, pois ele apresenta uma ampla faixa de tamponamento e as respostas obtidas para os diferentes valores de pH estão apresentadas na Figura 3.

Figura 3: Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o ECC/AuNPs na presença de 1,00x10^{-2} mol L^{-1} de **(A)** SFC e **(B)** SFD, na faixa de potencial de 0,5-1,5 V, em tampão BR 0,04 mol L^{-1} com variação no pH na faixa de 2 – 12.



Pela Figura 3 é possível observar que ambos os fármacos apresentaram resposta em toda a faixa de pH, com o deslocamento do potencial de pico anódico (E_{pa}) para valores menores com o aumento do pH da solução. Isto ocorre, pois antes da oxidação ocorre a desprotonação das espécies (SFC e SFD), a qual é favorecida em meios básicos. [7] A SFC apresentou uma melhor resposta (I_{pa}=32,61) no pH 7 e a SFD no pH 5 (I_{pa}=8,76).

Conclusões

O ECC/AuNPs foi capaz de detectar os analitos SFC e SFD, em um potencial de aproximadamente 1,0 V, apresentando um pico de oxidação irreversível para ambos os fármacos. Os estudos comprovaram que o eletrodo modificado (ECC/AuNPs) apresentou maior sensibilidade que o eletrodo não modificado (ECC) na presença dos analitos, devido às propriedades físico-químicas únicas das AuNPs.

A oxidação das sulfonamidas é dependente do pH, sendo favorecida em pHs mais básicos, onde ocorre a desprotonação das espécies com maior facilidade.

Agradecimentos

Gostaria de agradecer à instituição, ao órgão de fomento Cnpq e ao meu grupo de pesquisa GDEM.

Referências

[1]: TORRES, D. R.; SOSNIK, A.; CHIAPPETTA, D.; VARGAS, E. F.; MARTINEZ, FLEMING. Entalpía de disolución de sulfacetamida sódica en agua: comparación entre la calorimetría isoperibólica de solución y el método de van't hoff. Química Nova, vol. 31, n° 6, p. 1455-1459, 2008.

[2]: BENVENUTTI, Edilson V.; MORO, Celso C.; COSTA, Tania M. H.. MATERIAIS HÍBRIDOS À BASE DE SÍLICA OBTIDOS PELO MÉTODO SOL-GEL. Quím. Nova, v. 32, n. 7, p.1926-1933, 2009.

[3]: BRAGA, O. C.; CAMPESTRINI, I.; VIEIRA, I. C.; SPINELLI, A. Sulfadiazine Determination in Pharmaceuticals by Electrochemical Reduction on a Glassy Carbon Electrode. Journal of the Brazilian Chemical Society, vol. 21, n° 5, p.813-820, 2010.

[4]: YADAV, S. K.; CHOUBEY, P. K.; AGRAWAL, B. GOYAL, R. N. Carbon nanotube embedded poly 1,5-diaminonapthalene modified pyrolytic graphite sensor for the determination of sulfacetamide in pharmaceutical formulations. Talanta, vol. 118, p. 96-103, 2014.

[5]: VIDOTTI, Marcio; CARVALHAL, Rafaela F.; MENDES, Renata K.. Biosensors Based on Gold Nanostructures. J. Braz. Chem. Soc., v. 22, n. 1, p.3-20, 2011.

[6]: TSIONSKY, M., GUN, G.; GIEZER, V.; LEV, O. Sol-gel-derived ceramic-carbon composite electrodes: introduction and scope of applications. Analytical Chemistry, v. 66, n. 10, p. 1747-1753, 1994.

[7] JEN, J.; LEE, H.; LEE, B. Simultaneous determination of seven sulfonamide residues in swine wastewater by high performance liquid chromatography. Journal os Chromatography, vol. 793, p. 378-382, 1998.