# Desenvolvimento de eletrodos de carbono cerâmico modificados com complexos de rutênio para detecção de dopamina e serotonina.

Guilherme Bonifácio Rosa (Fundação Araucária), Ivelise Dimbarre Lao Guimarães, Karen Wohnrath, René T. Boeré, Juliane Ciórcero (Co-orientador), Christiana Andrade Pessoa (orientador), e-mail: christianapessoa@hotmail.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química- Setor de Ciências Exatas e Naturais.

**Área do CNPq: 1.00.00.00-3, Sub-área CNPq: 1.06.04.03-0.**

**Palavras-chave:** Eletrodos, carbono cerâmico, voltametria, complexos de rutênio.

**Resumo**

Neste trabalho, eletrodos de carbono cerâmico (ECC) modificados com complexos de rutênio foram obtidos e aplicados para a detecção eletroquímica da dopamina. Os materiais de carbono cerâmico obtidos foram devidamente caracterizados por espectroscopia Raman e Difração de raios X, DXR. Os eletrodos foram modificados com dois complexos de rutênio distintos, [(p-cim)$RuCl_2P(pMetC_6H_4)_3$] (IO2) e [(p-cim)$RuCl_2P(3,5\text{-}C(CH_3)_3$], designado como I05. A modificação foi realizada com o intuito de melhorar a resposta e a detecção de dopamina e serotonina por métodos eletroquímicos de voltametria cíclica e onda quadrada. Foi observado que ECCIO2 apresentou uma melhor resposta de corrente para a dopamina, enquanto o ECCIO5 para a serotonina, indicando que o complexo de rutênio pode influenciar na seletividade do eletrodo.

## Introdução

O primeiro eletrodo de carbono cerâmico (ECC), foi desenvolvido por Lev et al em 1994[1] e desde então este continua ganhando cada vez mais atenção em aplicações eletroquímicas por suas características morfológicas, versatilidade, facilidade de obtenção, baixo custo, alta resistência mecânica e térmica. Além destas propriedades, este apresenta superfície renovável e possibilidade de modificação e imobilização de espécies eletroativas em sua superfície devido a presença de sítios ácidos [2]. Os eletrodos de carbono cerâmico são obtidos através do processo sol-gel, que é a dopagem de uma matriz de sílica com pó de grafite. As propriedades finais do material dependem muito dos parâmetros de formação do material, isso é, precursores utilizados, concentração dos solventes, concentração do catalisador e também o tipo de precursor utilizado na síntese. Quando em pH ácido e baixo teor de água na reação, o produto é um material mais denso e com poros de tamanhos pequenos [3].

A modificação dos eletrodos de carbono cerâmico pode proporcionar uma maior reatividade e seletividade dos mesmos, aumentando desta forma a gama de aplicações no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Os agentes modificadores são denominados eletrocatalisadores que facilitam a transferência de elétrons, fazendo que sejam diminuídos os potenciais redox das reações. Em particular, os complexos de rutênio têm um grande potencial como espécie eletroativa para modificação de matrizes de carbono cerâmico, aprimorando a seletividade e desempenho dos eletrodos [4,5]. Desta forma, este trabalho teve como objetivo a síntese e caracterização de eletrodos de carbono cerâmico modificados com complexos de rutênio areno, mais especificamente, [(p-cim)$RuCl_2P(pMetC_6H_4)_3$] (IO2) e [(p-cim)$RuCl_2P(3,5\text{-}C(CH_3)_3$] (IO5), e a aplicação destes eletrodos modificados como sensores eletroquímicos para a determinação de dopamina e serotonina.

## Materiais e Métodos

A partir da metodologia desenvolvida por LEV[1] e adaptada [2] para a obtenção de ECC, adicionou-se 1,2 mL de metiltrimetoxisilano (precursor orgânico), 1,5 mL de metanol, 15 µL de HCl 37%(v/v) e 1,8 g de pó de grafite. Para a modificação com complexos de rutênio, usou-se dois complexos, [(p-cim)$RuCl_2P(pMetC_6H_4)_3$] (IO2) e [(p-cim)$RuCl_2P(3,5\text{-}C(CH_3)_3$]. No caso do I05, foram solubilizados 5 mg do composto em 1,5 mL de metanol. Para o complexo IO2 foram usadas 15 gotas de clorofórmio para a solubilização. Estes foram adicionados na etapa inicial da mistura de reagentes da síntese. Após a síntese do material do eletrodo, adicionou-se contato elétrico de cobre e o ECC foi armazenado por uma semana no dessecador. Após este período, o contato foi fixo com cola de prata, permanecendo por mais uma semana no dessecador. Para a realização dos estudos voltamétricos foi utilizada a técnica de voltametria cíclica. Para tanto, utilizou-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl, contra eletrodo de Pt e o eletrodo de trabalho que vem a ser os eletrodos sintetizados, ECCI02, ECCIO5 e ECCGraf (ECC não modificado). Os estudos voltamétricos foram realizados na presença de KCl 0,5 mol/L em uma velocidade de 50 $mVs^{-1}$. Os materiais de carbono cerâmico foram caracterizados por Espectroscopia Raman e Difração de raios X.

## Resultados e Discussão

A caracterização morfológica do material foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens com ampliação de 5000x mostram que o material oriundo do método sol-gel por catálise ácida.

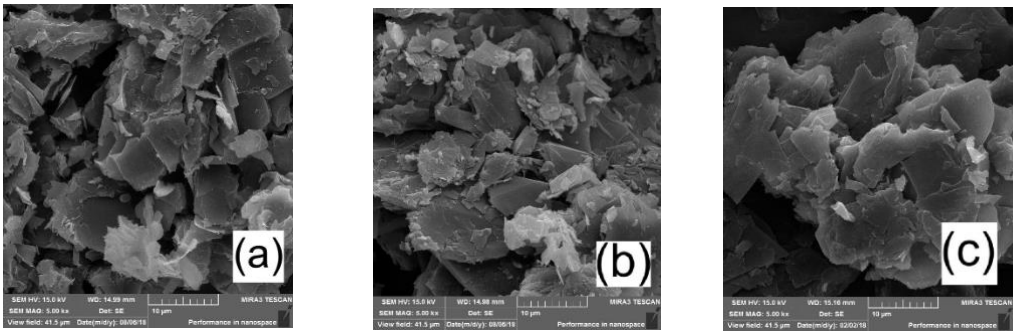



**Figura 1–** Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos sistemas (a) ECCIO2, (b)ECCIO5 e (c) ECCGraf.

Os difratogramas de raios X das amostras apresentaram o pico característico do grafite cristalino em 2$\theta$ intenso em 26,6 [6] (Figura não mostrada).

A técnica de espectroscopia de Raman é importante para o estudo e caracterização propriedade estrutural dos materiais para verificar a desordem do sistema. De acordo com a literatura [7], o grafite apresenta modos ativos no Raman, que estão em 1573 $cm^{-1}$ e 1329 $cm^{-1}$, relacionados com as bandas D e G ($sp^3$ e $sp^2$) respectivamente do material carbonáceo amorfo. Para os materiais grafíticos, a banda G (1500 a 1600 $cm^{-1}$) é atribuída às ligações de estiramento de todos os pares de átomos $sp^2$ e, as bandas D (1200 a 1400 $cm^{-1}$) e D' (1600-1630$cm^{-1}$), devido aos modos de respiração dos átomos $sp^2$ nos anéis. Estas bandas podem ser utilizadas para estimar o grau de desordem do sistema. Desta forma, quanto menor a razão entre as intensidades das bandas $I_D/I_G$, maior é a organização do sistema[7]. Na Figura 2, estão os espectros Raman dos sistemas ECCIO2, ECCIO5 e ECCGraf.

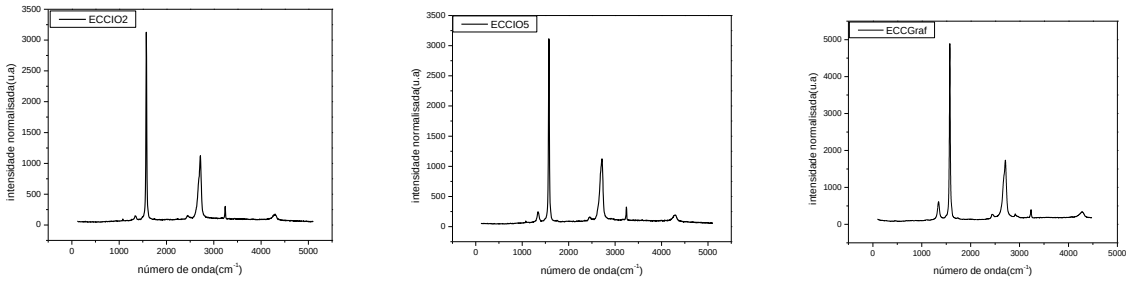



**Figura 2–** Espectros Raman dos sistemas ECCIO2, ECCIO5 e ECCGraf.

Os valores relativos às intensidades das bandas $I_D$ e $I_G$ e a razão entre os valores de intensidade das bandas estão mostrados na Tabela 1.

**Tabela 1** – Valores de $I_D$, $I_G$ e $I_D/I_G$ dos materiais , ECCIO2, ECCIO5 e ECCGraf

| Sistemas | $I_D$ | $I_G$ | $I_D/I_G$ |
|---|---|---|---|
| ECCGraf | 614 | 4886 | 0,125 |
| ECCIO2 | 150 | 3122 | 0,047 |
| ECCIO5 | 245 | 1343 | 0,078 |

A partir dos dados da Tabela 1, pode-se observar que ocorre uma diminuição da relação de $I_D/I_G$ com a incorporação dos complexos de rutênio nos ECC (ECCI02 e ECCI05) em relação ao não modificado ECCGraf, uma vez que as menores razões foram obtidas nos materiais modificados com rutênio, indicando que a inserção dos complexos proporciona uma aumento da organização do sistema. Estes eletrodos foram aplicados na detecção de dopamina e serotonina em presença de um interferente, o qual neste caso foi usado o ácido ascórbico. Os estudos foram realizados em pH 7,0, que além de ser pH fisiológico, a dopamina e a serotonina não degradam neste meio. Os estudos dos eletrodos modificados foram realizados a partir da voltametria cíclica e de onda quadrada. As concentrações utilizadas pra a dopamina e serotonina foram de $5{,}0\times10^{-4}$molL$^{-1}$ e $1{,}25\times10^{-5}$molL$^{-1}$ para o ácido ascórbico. As soluções foram preparadas em Tampão Britton-Robinson com pH ajustado em 7,0. A faixa de potencial estudada foi de -0,3 até 1,2 V.

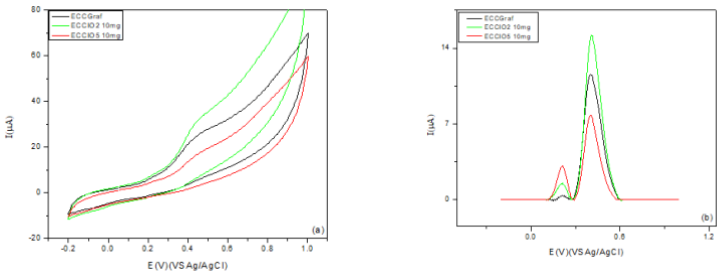



**Figura 3**– Voltamogramas de onda quadrada (a) e cíclicos (b) dos sistemas ECCGraf, ECCIO2 e ECCIO5, na presença de dopamina e serotonina na concentração de $5{,}0\times10^{-4}$molL$^{-1}$ e $1{,}25\times10^{-5}$molL$^{-1}$ de ácido ascórbico, em tampão BR com pH ajustado em 7,0.

Pode-se observar a partir da técnica de VC (Figura 3a), que não é possível constatar a separação entre potenciais de pico para a dopamina e serotonina. No entanto, a técnica de VOQ possibilita uma separação de aproximadamente 0,2 V para todos os eletrodos (Figura 3b). O ECCIO2 apresentou uma melhor resposta para a

dopamina, enquanto o ECCIO5 para a serotonina, indicando que o complexo de rutênio pode influenciar na seletividade do eletrodo.

**Conclusões**

A partir da técnica de espectroscopia Raman pode-se observar uma diminuição da relação de $I_D/I_G$ com a incorporação dos complexos de rutênio nos ECC (ECCI02 e ECCI05) em relação ao não modificado (ECCGraf), indicando um aumento da organização com a incorporação dos complexos de rutênio. Os difratogramas de raios X dos diferentes materiais não apresentaram diferenças significativas, apresentando apenas os picos relativos ao carbono grafite. Os eletrodos modificados com os complexos de rutênio foram aplicados na detecção de dopamina e serotonina. A partir das análises voltamétricas, notou-se que os ECC modificados apresentaram um comportamento diferente do eletrodo não modificado (ECCGraf), observando-se uma melhora na separação dos potenciais de pico da dopamina e da serotonina e um aumento na corrente relativa de ambos os analitos. Em especial, o eletrodo modificado com complexo ECCI02, apresentou um ótimo resultado, sendo assim promissor para detecção de dopamina.

**Agradecimentos**

Agradecimentos à Fundacão Araucária, Clabmu, Grupo de desenvolvimento de eletrodos modificados(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] SKEIKA, T.; et al.Carbon ceramic electrodes: preparation parameters, properties andapplication as eletrochemical sensors. **Semina: Ciências exatas e tecnológicas, Londrina**; v.30, n.2, p. 125-136, 2009;

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

[4] SOUSA, M.F.B; Modificação de eletrodos de pasta de carbono com silsesquioxano e ftalocianina de níquel para detecção voltamétrica de sulfanilamida. **Química Nova**, v.20 n.2, p.191-195, 1997;

[5] 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;

[6] FERREIRA, V.S.S.A.; et al. Diferenças nas características físicas e textural do óxido de grafite em função da variação da temperatura de oxidação. **X Encontro Brasileiro Sobre Absorção**, p.3, 2014;

[7] CHU, P.K.; LIUHE, L. Characterization of amorphous and nanocrystalline carbon films **Materials Chemistry and Physics**, v. 96, p. 253-277, 2006.