ESTUDO DA SÉRIE DE COMPLEXOS FOSFÍNICOS DE Ru (II) CONTENDO LIGANTES TIAZOLINAS NA OBTENÇÃO DE ELETRODO DE CARBONO CERÂMICO

Raul José M. de Almeida (PROVIC), Patrícia Appelt (Coautor), Márcio P de Araújo (Coautor), Ivelise D. L. Guimarães (Coorientador), Karen Wohrath (Orientador).

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química - DEQUIM.

Química Inorgânica, Compostos Organometálicos.

Palavras-chave: complexo de rutênio, mercaptotiazolina, eletrodo de carbono, dopamina, serotonina.

Resumo

Eletrodos quimicamente modificados com complexos de rutênio (Ru-EQM) têm recebido atenção no campo da eletroanalítica, devido suas atividades redox reversíveis e excelentes propriedades eletrocatalíticas, já que complexos de Ru(II/III) reduzem o potencial da ativação de oxidação/redução de analitos a serem determinados. Uma desvantagem dos Ru-EQM é a lixiviação, pois, muitos dos complexos de rutênio são solúveis em meio aquoso. Na tentativa de contornar este problema, os eletrodos compósitos de carbono podem ser empregados. O objetivo deste trabalho é o desenvolvimento de eletrodos compósitos de carbono com complexos de rutênio octaédricos com ligantes mercaptotiazolina (S-N) e ligantes fosfínicos mono e bidentados (P ou P-P), de fórmula $[Ru(S\text{-}N)_2(P)_2]$ e $[Ru(S\text{-}N)_2(P\text{-}P)]$, e a aplicação desses eletrodos na detecção de serotonina (5-HT) e dopamina (DA).

Introdução

Os eletrodos quimicamente modificados (EQM) surgiram em decorrência da necessidade de identificação e quantificação de substâncias de modo mais específico e em quantidades cada vez menores. Os EQM são formados por eletrodo base e uma camada de modificador químico, sendo estes, complexos inorgânicos, óxidos metálicos, polímeros, enzimas, dentre outros (ŠVANCARA, et al., 2009). A vantagem na aplicação de EQM é a facilidade da transferência de elétron(s) da molécula de interesse, além do processo de fabricação simples e de baixo custo, possuir uma superfície renovável, baixa corrente de fundo e ampla faixa de potenciais em que podem ser utilizados (ŠVANCARA, et al., 2009). Dentre os EQM, os eletrodos de materiais carbonáceos são promissores devido à possibilidade de imobilização de compostos no interior da matriz do eletrodo, tal como o Eletrodo de Pasta de Carbono (EPC) e o Eletrodo de Carbono Cerâmico (ECC).

O EPC é constituído de uma fase de carbono e um líquido orgânico inerte utilizado como agente aglutinante (ŠVANCARA, et al., 2009). A produção do ECC envolve a reação de polimerização sol-gel, onde há hidrólise de um grupo alcóxido, formando grupos silanol reativos. O eletrodo obtido possui como propriedades a superfície renovável, alta estabilidade térmica, uma alta resistência mecânica e resistência à lixiviação de compostos solúveis imobilizados na matriz do ECC (LIMA et al., 2018). A modificação de ECC com compostos vem sendo utilizada devido o aumento da sensibilidade e seletividade, resultante da modificação química. As vantagens do ECC modificado contribuem para sua utilização em longo prazo com

devido armazenamento, comparando-se às matrizes ligadas covalentemente e sendo superior aos métodos de adsorção, visto o isolamento do composto imobilizado (MACHADO et al., 2017).

Materiais e Métodos

Os complexos de rutênio foram sintetizados pelo método descrito por Appelt et al, 2015. As purezas foram confirmadas por microanálise e técnicas espectroscópicas.

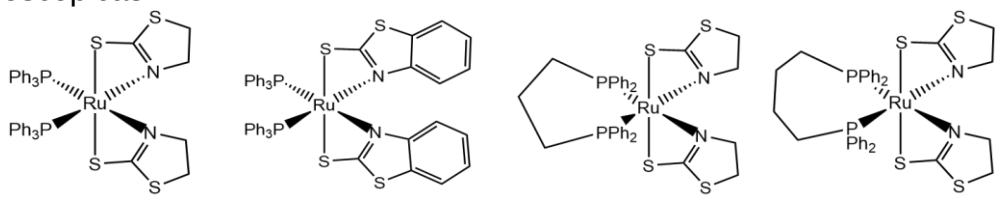


Figura 1 - Estruturas moleculares dos complexos de rutênio estudados e as respectivas abreviaturas.

O EPC modificado (Ru-EPC) foi obtido a partir da homogeneização de 50 mg de pó de grafite, 5,55 mg de complexo de rutênio e 15 μL de óleo mineral (Nujol®). A mistura foi compactada em uma seringa com contato elétrico de cobre (diâmetro: 3 mm). O ECC modificado (Ru-ECC) foi produzido dissolvendo-se 5 mg de complexo de rutênio em 0,6 mL de clorofórmio. À mistura adicionou-se 0,2 mL de metiltrimetoxisilano (MTMOS) e 20 μL de HCl. Agitou-se a solução por 30 s e então verteu-se a mesma em 0,5 g de pó de grafite. A pasta foi colocada em uma seringa de 0,5 mL, com contato elétrico de cobre (diâmetro: 1mm). Os eletrodos foram secos a 37ºC por 7 dias. A superfície dos eletrodos obtidos foi renovada com para remoção de partículas incrustadas ou compostos adsorvidos na superfície do eletrodo.

As medidas de voltametria cíclica (CV), voltametria de onda quadrada (SW), voltametria de pulso diferencial (DP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), foram realizadas em uma célula com configuração de três eletrodos, consistindo em Ru-EPC/Ru-ECC com complexos **[mctz], [mcbtz], [dppp] e [dppb],** como eletrodo de trabalho, fio de platina como eletrodo auxiliar e $Ag^{+}/AgCl/KCl_{sat}$ como eletrodo de referência. Utilizou um MultiPotenciostato/Galvanostato MAC 204, com módulo FRA32M, usando software NOVA versão 2.1.3, alocado no laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados (GDEM) na UEPG.

Resultados e Discussão

De acordo com Appelt et al, 2015, os voltamogramas cíclicos dos complexos obtidos em solução (CH_2Cl_2, *vs*. Ag/AgCl), apresentam um processo redox Ru(II/III), cujos valores de potencial de meia onda ($E_{1/2}$) são: 0,54 V **[mctz]**, 0,645 V **[mcbtz]**, 0,595 V **[dppb]** e 0,64 V **[dppp]**, dispostos na **Tabela 1**. Os voltamogramas cíclicos dos Ru-EPC apresentaram um processo redox em torno de 0,20 V, que caracterizou a presença de algum contaminante do carbono empregado na construção desses eletrodos, o qual deve estar suprimindo o sinal redox Ru(II/III). Devido ao fato de que os valores de potencial de pico anódico e catódico (Epa e Epc) esperados para os complexos de rutênio não estarem evidentes, levando em consideração os valores encontrados em solução, optou-se por avaliar o comportamento dos eletrodos modificados por DP. Obteve-se nos dados de DP dos Ru-ECCs, que a corrente de pico de oxidação e redução (Ipa e Ipc) da “impureza do material carbonáceo” ficou mais intensa do que nos Ru-EPCs. Ainda por esta técnica, evidenciou-se a existência de um segundo pico de oxidação e redução de menor Ipa e Ipc, o qual

pode ser atribuído ao par redox Ru(II/III) dos complexos nos Ru-EPCs e Ru-ECCs. Os valores atribuídos aos pares redox estão dispostos na **Tabela 1**.

Tabela 1. Valores de Epa e Epc para os complexos de rutênio imobilizados em EPC e ECC, comparando com valores encontrados em CH_2Cl_2, Ep(sol.) (APPELT et al, 2015).

Eletrodo	*Epa (V)*	*Epc(V)*	*Ep/2(V)*	*Epa (sol.) (V)*	*Epc (sol.) (V)*
EPC/[mctz]	0,59	0,81	0,74	0,59	0,49
EPC/[mcbtz]	0,82	0,64	0,73	0,68	0,59
EPC/[dppb]	0,73	0,74	0,74	0,68	0,60
EPC/[dppp]	0,69	0,80	0,75	0,65	0,54
ECC/[mctz]	0,80	0,70	0,75	0,59	0,49
ECC/[mcbtz]	0,72	0,71	0,72	0,68	0,59
ECC/[dppb]	0,75	0,78	0,77	0,68	0,60
ECC/[dppp]	0,71	0,82	0,77	0,65	0,54

Através dos valores de potenciais Epa e Epc do par redox Ru(II/III) encontrados para os Ru-EPCs e Ru-ECCs, notou-se um deslocamento para potenciais mais positivos, se comparados aos potenciais em solução (APPELT et al, 2015) devido à presença da sílica ao eletrodo. Apesar desse aumento de potencial, optou-se pela utilização dos Ru-ECCs, pela estabilidade eletroquímica dos eletrodos em função do número de utilização dos mesmos.

Na etapa seguinte, realizaram-se medidas de CV e EIS dos Ru-ECCs, utilizando a molécula sonda $K_3Fe(CN)_6/K_4Fe(CN)_6$, para facilitar a visualização dos potenciais Epa e Epc. Ao analisar os valores de corrente de pico (Ipa e Ipc) e de resistência à transferência de carga (Rct) dos eletrodos modificados (Ru-ECCs) e o não modificado (ECC), observou-se uma diminuição de Rct e um aumento da Ipa e Ipc, constatados por EIS e CV, respectivamente. Isto é explicado pelas propriedades eletroquímicas dos complexos de rutênio que modulam a natureza mediadora de transferência de elétrons, além de aumentar a área de superfície efetiva dos Ru-ECCs. O eletrodo com maior Ipa e menor Rct foi o **ECC/[mcbtz]**, sendo estes valores 93,29 μA e 1012,02 Ω, respectivamente.

Os Ru-ECCs foram aplicados na detecção de DA e 5-HT em tampão PBS pH 7,4. Como o ácido ascórbico (AA) é interferente destes analitos, este foi adicionado às medidas de SW. Na **Tabela 2** verifica-se que todos os eletrodos apresentam resposta à detecção dos analitos e as correntes mais intensas foram obtidas para os eletrodos **ECC/[mcbtz] e ECC/[dppb]**. Portanto, os estudos dos parâmetros eletroanalíticos foram realizados com esses eletrodos.

Tabela 2. Valores de Ipa obtidos para **ECC/[mctz], ECC/[mcbtz], ECC/[dppb] e ECC/[dppp]** na determinação de 5-HT, DA e AA.

Analito	**ECC/[mctz]**	**ECC/[mcbtz]**	**ECC/[dppb]**	**ECC/[dppp]**
5-HT	13,68 μA	39,06 μA	40,00 μA	11,48 μA
DA	57,13 μA	203,05 μA	164,54 μA	108,73 μA
AA	0,8 μA	7,63 μA	8,73 μA	9,06 μA

A SW foi utilizada para investigar a interferência de AA nos sinais de oxidação da DA (~0,2 V em pH 7,0) e da 5-HT (~0,42 V em pH 7,0), visto que o sinal do AA possui um pico em ~0,3 V em pH 7,0. Utilizou-se uma solução $5x10^{-4}$ $mol.L^{-1}$ dos três analitos, em tampão BR, pH 7,4. Os resultados mostraram que os Ru-ECCs não apresentaram resposta para o AA. Pode-se sugerir, através do estudo de Babaei et al (2009), que o **ECC/[mcbtz]** e **ECC/[dppb]** são seletivos às espécies catiônicas frente às espécies aniônicas, já que em pH 7,4 a DA (pK_b=8,87) e 5-HT (pK_b=7,59) estão na forma catiônica, já o AA (pK_a=4,10) está na forma aniônica.

Conclusões

Os perfis eletroquímicos dos EQM com a série de complexos **[mctz], [mcbtz], [dppb] e [dppb]** não evidenciam o sinal resultante do par redox Ru(II/III) esperado devido à sobreposição de corrente pelo sinal atribuído ao carbono, mas por DP é possível observar estes potenciais. Através da caracterização dos eletrodos por medidas de EIS observou-se que as modificações dos ECCs pelos complexos de rutênio facilitaram a transferência de carga, devido à redução da resistência destes eletrodos, correlacionando diretamente com o aumento da corrente de pico, Epa e Epc, referente ao par redox Fe(II)/Fe(III) nos voltamogramas de CV.

Na presença de analitos, todos os Ru-ECC detectaram DA e 5-HT, sendo as maiores correntes de pico obtidas com **ECC/[mcbtz]** e **ECC/[dppb]**. Na detecção simultânea de DA e 5-HT na presença de AA como interferente, ambos os eletrodos mostraram-se seletivos à DA e 5-HT em potenciais de oxidação distintos.

Agradecimentos

Ao programa PET-MEC, ao CNPq (401271/2014-5).

Referências

APPELT, Patrícia et al. Ruthenium (II) complexes containing 2-mercaptothiazolinates as ligands and evaluation of their antimicrobial activity. **Inorganica Chimica Acta**, v. 436, p. 152-158, 2015.

BABAEI, A. TAHERI, A. R. Nafion/$Ni(OH)_2$ nanoparticles-carbon nanotube composite modified glassy carbon electrode as a sensor for simultaneous determination of dopamine and serotonin in the presence of ascorbic acid. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 176, p. 543-551, 2013.

LIMA, D. et al. Porphyran-capped gold nanoparticles modified carbon paste electrode: a simple and efficient electrochemical sensor for the sensitive determination of 5-fluorouracil. **Applied Surface Science**, v. 427, p. 742-753, 2018.

MACHADO, S. et al. Electrochemical Characterization of a Carbon Ceramic Electrode Modified with a Ru(II) Arene Complex and Its Application as Voltammetric Sensor for Paracetamol. **Journal of the Electrochemical Society** 2017 164: B314-B320.

ŠVANCARA, I. et al. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: a review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 21, n. 1, p. 7-28, 2009.