

SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE PLATINA EM UMA MATRIZ ORGÂNICA PARA PRODUÇÃO DE ELETRODO UTILIZADO NA DETECÇÃO DE DOPAMINA

Adir Hildo Kalinke(1) e, Bianca Sandrino(2), Regina Célia de Paula Cruz(3), Jarem Raul Garcia(4), Karen Wohnrath(5)

(1) Adir Hildo Kalinke – Professor UTFPR, Campus Pato Branco. Mestrando em Química de Materiais na UEPG; (2), (3) – Alunos de Iniciação Científica do Curso de Química da UEPG; (4) – Professor Doutor, Departamento de Química da UEPG; (4) - Professora Doutora, Departamento de Química da UEPG.

adir@pb.cefetpr.br

Resumo - Neste trabalho foi realizada a incorporação de nanopartículas de platina em uma matriz orgânica de negro de fumo, através da reação química da mesma com ácido cloroplátinico usando o ácido fórmico como agente redutor. Verificou-se que esta incorporação diminui a resistividade do material melhorando com isto a corrente capacitiva do mesmo. Este material modificado foi então utilizado na fabricação de um eletrodo. O comportamento eletroquímico deste eletrodo foi comparado ao eletrodo de negro de fumo sem modificação (EPC/Kp0). Na investigação do analito dopamina, verificou-se que a incorporação da Pt tornou o eletrodo mais sensível, comprovado pelo aumento da corrente de pico anódico, catódico e reversibilidade dos mesmos nos voltamogramas cíclicos.

Palavras-Chave – Eletrodo; Negro de Fumo; Nanopartículas

SÍNTESE DE PARTÍCULAS DE PLATINA EM UMA MATRIZ ORGÂNICA PARA PRODUÇÃO DE ELETRODO UTILIZADO NA DETECÇÃO DE DOPAMINA

1. INTRODUÇÃO

Compósitos híbridos são constituídos por partículas inorgânicas dentro de uma matriz orgânica. A vantagem deste processo é a possibilidade de obtenção de altas dispersões catalíticas, com baixíssima quantidade de metal. O primeiro exemplo de compósito foi obtido por NOUFI (1983), incorporando ânions de rutênio dentro de uma matriz de polipirrol. No começo dos anos 60, o trabalho na área de células combustíveis enfatizou o interesse de misturar pequenas partículas de metais nobres, como platina e paládio, em materiais condutores de pasta de carbono, com o propósito de melhorar os processos de eletrocatalise. Vários relatos têm sido feitos para a incorporação de partículas de platina, fornecidas pelo ácido cloroplátinico (H_2PtCl_6) em substratos orgânicos (Yang et al., 2004; Kholodovich et al., 2005). A grande vantagem desta incorporação é produção de um material com baixa resistência capacitiva, deixando-o adequado à produção de eletrodos. Com este intuito utilizou-se uma matriz de negro de fumo (Kp0, Eonix®) na qual foram incorporadas partículas de platina (Kp0/Pt) para a obtenção de um eletrodo de pasta de carbono modificado, o qual foi utilizado para a realização dos testes eletroanalíticos para detecção de Dopamina. A dopamina (DA) é um neurotransmissor que atua em receptores específicos, presentes no sistema nervoso central. Nos últimos anos, o desenvolvimento de métodos analíticos para detecção deste analito é de grande interesse, pois ela é utilizada para o tratamento de diversos tipos de choque e da hipotensão grave após infarto agudo do miocárdio, dilatando os vasos sanguíneos, renais e aumentando dessa forma o fluxo de sangue (Silva, 1989). Diversas metodologias são encontradas na literatura para determinação desse analito, destacando-se os

métodos cromatográficos (Musshoff et al., 2000), espectroscópicos (Nagaraja et al., 2001) e ainda eletroquímicos (Liu et al., 2005). Tais técnicas são muito sensíveis, precisas e seletivas, porém apresentam preços elevados. Já nos métodos eletroquímicos, as análises são realizadas diretamente na amostra, evitando-se a manipulação excessiva da mesma, além de serem mais rápidas e de menor custo. A pouca seletividade dos métodos eletroanalíticos, pode ser contornada por meio da utilização de materiais adequados para promover a eletrocatalise do substrato de interesse. Neste trabalho realizou-se a síntese e caracterização de partículas de platina em uma matriz de Negro de Fumo para a preparação de eletrodos de pasta com diferentes materiais de carbono. Estes eletrodos foram caracterizados e testados na presença de dopamina.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Para a síntese da nanopartícula de Pt incorporada ao negro de fumo (Kp0, Eonix[®]), utilizou-se uma mistura de 4 μ L de ácido cloroplátinico (Aldrich) 1mmolar com 200 mg de Kp0, para obtermos uma relação final Pt / KP0 20% (m/m). A esta mistura adicionou-se 15 mL de água deionizada e agitou-se esta solução por 2 horas, em temperatura ambiente. Em seguida deixou-se decantar por 20 minutos e após adicionou-se 15 mL de ácido fórmico (Aldrich) 10% (agente redutor), e agitou-se por 12 horas. Após deixou-se o sólido decantar por uns 20 minutos e retirou-se o sobrenadante com o auxílio de uma pipeta de Pasteur. Adicionou-se ao sólido 15 mL de água deionizada e transferiu-se a suspensão para um funil de placa sinterizada e filtrou-se a vácuo. Repetiu-se essa operação por várias vezes, medindo o pH do sobrenadante, até que o mesmo atingisse um valor em torno de 6,5 a 6,8, indicando que não existia mais ácido fórmico presente no sólido. Por último secou-se o sólido em uma estufa a 40⁰C, por 40 h. Em seguida, os eletrodos de pasta de carbono (EPC) foram preparados, através da maceração dos diferentes materiais de carbono (Kp0 e Kp0/Pt) misturados a óleo mineral (Nujol[®]) para obtenção de uma pasta homogênea.

As medidas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR) foram realizadas em um Espectrofotômetro Schimadzu FTIR 8400. Enquanto que as propriedades eletroquímicas dos eletrodos obtidos foram estudadas através da voltametria cíclica (VC), utilizando-se: contra-eletródo de platina, eletródo de referência normal de hidrogênio (ENH) ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$), eletródo de trabalho (EPC/Kp0 ou EPC/Kp0/Pt), num potenciostato Microquímica modelo MQPG-01, em soluções aquosas de H_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ numa célula eletroquímica com capacidade de 20 mL. Nos testes eletroanalíticos foram utilizadas amostras de Dopamina (Aldrich) nas concentrações de 1×10^{-6} a $4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparou-se o compósito contendo nanopartícula de Pt incorporada ao negro de fumo (Kp0/Pt) com o negro de fumo (Kp0) precursor, por medidas de Espectroscopia na região do Infravermelho. Os espectros do Kp0/Pt e Kp0 (Figura 1) foram obtidos em pastilhas de KBr. O espectro do Kp0 (Figura 1a) apresentou uma banda em 3450 cm^{-1} , atribuída à deformação axial da ligação O-H dos grupos funcionais carboxílicos encontrados nas partículas do negro de fumo. Após a incorporação da Pt no Kp0, observou-se no espectro do Kp0/Pt (Figura 1b) que a banda em 3450 cm^{-1} desapareceu e surgiram duas bandas novas, uma intensa, em ca. 1660 cm^{-1} proveniente da deformação axial assimétrica do íon carboxilato, e outra, mais fraca em ca. 1411 cm^{-1} , proveniente da deformação axial simétrica deste íon (Silverstein et al., 2004).

Após caracterizados os materiais Kp0 e Kp0/Pt, estes foram utilizados para a preparação dos eletrodos de pasta, obtendo-se o EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt, respectivamente. Os voltamogramas cíclicos obtidos em diferentes velocidades de varredura para o EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt apresentaram apenas corrente capacitiva (resultados não mostrados), entretanto menor resistividade foi observada para o eletrodo modificado com partículas de Pt.

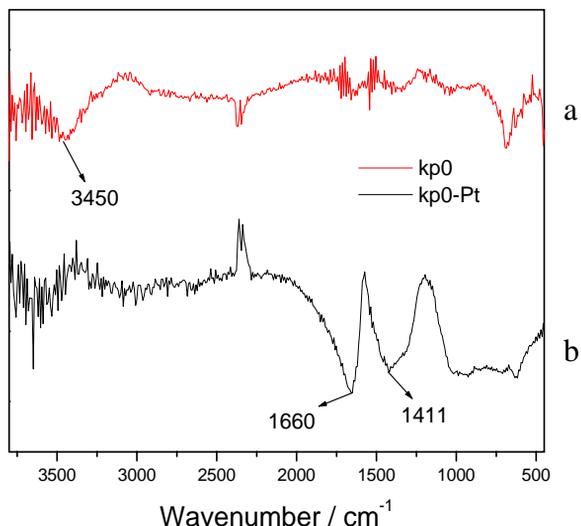


Figura 1 – Espectros de Absorção na região do Infravermelho obtidos em pastilhas de KBr com (a) pó de kp0, (b) pó de kp0/Pt.

Em presença de dopamina (4×10^{-5} mol.L⁻¹), notou-se nos voltamogramas cíclicos (Figura 2) que tanto o EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt apresentaram um par redox, atribuído á oxidação da dopamina para dopaminaquinona, com valores de picos anódicos e catódicos em 0,69 V e 0,55 V, 0,81 V e 0,70 V (10 mV.s^{-1}), respectivamente. A diferença de potencial anódico e catódico para ambos eletrodos foi de 0,11 V, sendo, portanto, caracterizados como processos *quasi* reversíveis. Além disso, no eletrodo EPC/Kp0, notou-se que com o aumento velocidade de varredura ocorre um pequeno deslocamento nos valores de potenciais catódicos. Este comportamento foi observado em menor proporção no eletrodo modificado.

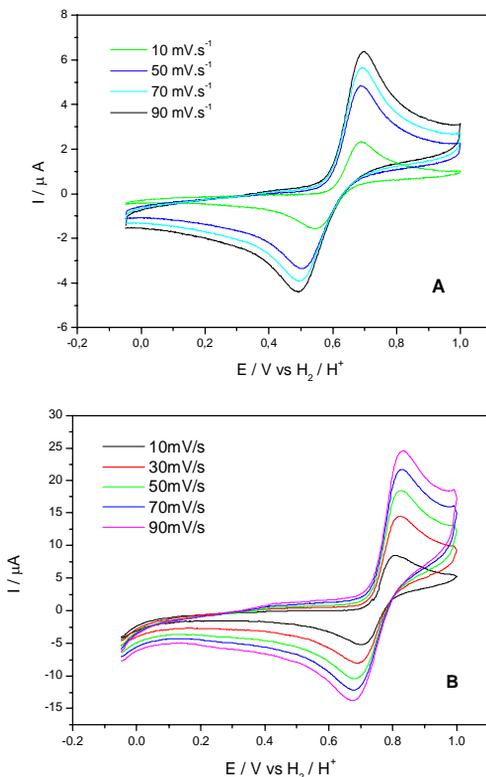


Figura 2: Voltamogramas cíclicos do: (A) EPC/Kp0 e (B) EPC/Kp0/Pt em presença de dopamina, $4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, vs. ENH.

Fazendo uma relação entre potencial de pico anódico com a velocidade de varredura ($I_{pa}/v^{1/2} \times v$), encontramos uma correlação não linear (resultados não mostrados), o que indica que o eletrodo EPC/Kp0/Pt eletrocatalisa a oxidação da dopamina para dopaminaquinona, com dois elétrons envolvidos.

No estudo dos eletrodos com diferentes concentrações de DA (2×10^{-6} a $4 \times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) notou-se que o EPC/Kp0/Pt apresentou melhor sensibilidade em relação ao EPC/Kp0, como pode ser observado nos gráficos da corrente de pico anódica (I_{pa}) vs. concentração de DA (Figura 3).

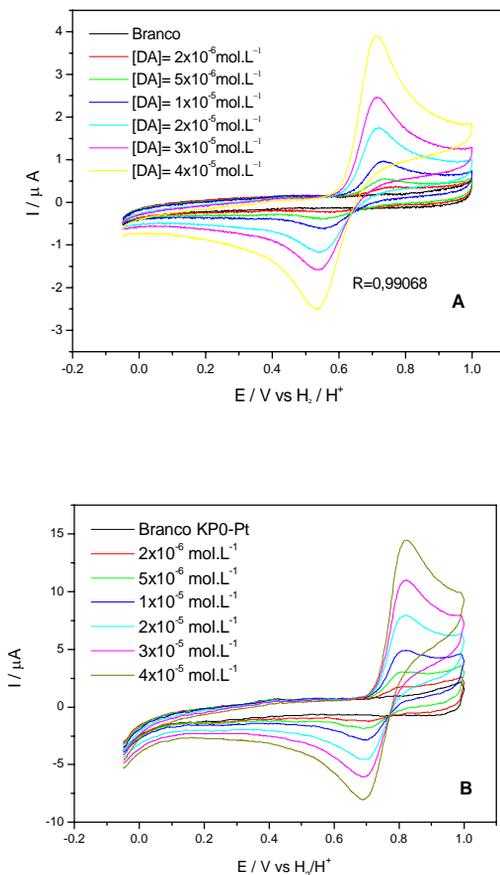


Figura 3: Voltamogramas cíclicos do: (A) EPC/Kp0 e (B) EPC/Kp0/Pt em diferentes concentrações de DA, a 30 mV.s^{-1} , vs. ENH.

Isto indica que ao se considerar o mesmo intervalo de concentração uma maior diferença no valor de corrente anódica é observado.

4. CONCLUSÕES

A incorporação de partículas de Pt ao negro de fumo foi evidenciada pela presença do íon carboxilato, caracterizado por

medidas de FTIR. Outra evidência desta incorporação foi constatada por medidas eletroquímicas, devido à mudança na corrente capacitiva do EPC/Kp0/Pt, diminuindo a resistividade do mesmo, em relação ao EPC/Kp0. No estudo dos eletrodos com diferentes concentrações de dopamina, o EPC/Kp0/Pt apresentou melhor sensibilidade em relação ao EPC/Kp0, como pode ser observado nos gráficos da corrente de pico anódica. Estes resultados mostram que o EPC/Kp0/Pt pode ser utilizado como um potencial sensor para outros analitos. Adicionalmente serão realizadas medidas de Raio-X e de microscopia eletrônica para a análise da morfologia dos materiais EPC/Kp0 e EPC/Kp0/Pt.

5. REFERÊNCIAS

- Noufi, R. J. *Electrochem. Soc.* 1983, 130, 2126.
- Yang, L.; Luo, Y.; Jia, X.; Ji, Y.; You, L.; Zhou, Q. *J. Phys. B.* 2004, 108, 1176 - 1178.
- Um, Y.; Liang, H.; Hu, J.; Jiang, L.; Wan, L.. *J. Phys. B.* 2005, 109, 22212 - 22216.
- Bock, C.; Paquet, C.; Couillard, M.; G. A. Botton, G. A.; MacDougall, B. R.. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 8028 - 8037.
- Liu, Z.; Ling, X. Y.; X. Su, X.; Lee, J. Y.. *J. Phys.Chem.B.* 2005, 108, 8234 – 8240.
- Chen; Xing, Y.; *Langmuir.* 2005, 21, 9334 - 9338.
- A. N. Kholodovich; P. A. Simonov. *React.Kinet. Catal. Lett.* 2005, 86, 381 – 387.
- Silverstein, R. M.; Bassler, G. C.; Morrill, T. C.. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, Ed. Guanabara:
- Silva, P.; *Farmacologia*, 3. ed., Guanabara. Rio de Janeiro, 1989.
- Musshoff, F.; Schmidt, R.P. ; Dettmeyer, F. Priemer, F.; Jachau, K. *Madea, B. Forensic Science International* 2000, 113, 359.
- Nagaraja, P.; Vasantha, R. A.; Sunitha, K. R.. *Talanta* 2001, 55, 1039.
- Liu, A.; Honma, I.; Zhou, H. *Electrochemistry Communications* 2005, 7, 233.