

Danielle S. da Rosa (IC), Leliz T. Arenas (PQ)

INTRODUÇÃO

As sílicas mesoporosas (2 a 50 nm), por apresentarem alta área específica e grande volume de poros, são excelentes suportes para a construção de eletrodos modificados e amplamente usados para aplicações eletroanalíticas. Os silsesquioxanos iônicos são materiais híbridos obtidos pela gelificação de organossilanos iônicos e apresentam solubilidade em água e capacidade de troca iônica. Ainda, a presença de grupos silanóis (Si-OH) permite a obtenção de filmes em superfícies de matrizes inorgânicas, como sílica.

Neste trabalho obteve-se um filme de silsesquioxano iônico contendo o grupo catiônico 1,4-diazoniabicyclo[2,2,2]octano (Db) na superfície de um xerogel de sílica mesoporoso. Este material foi utilizado na imobilização da ftalocianina tetrassulfonada de cobre (II) (FcTsCu) e aplicado na detecção eletroquímica de dopamina.

EXPERIMENTAL

A síntese da sílica xerogel ocorreu a partir do ortossilicato de tetraetila utilizando o método sol-gel. A seguir, o silsesquioxano iônico (SiDbCl₂) foi dissolvido em água e a sílica foi imersa nessa solução. O material resultante foi denominado Si/Db e utilizado como matriz para a imobilização da FcTsCu por meio da imersão do mesmo em uma solução aquosa contendo FcTsCu. O material resultante, denominado Si/Db/FcTsCu (Figura 1), foi utilizado como modificador de eletrodo de pasta de carbono (EPC). Este sistema foi aplicado na determinação eletroquímica de dopamina.

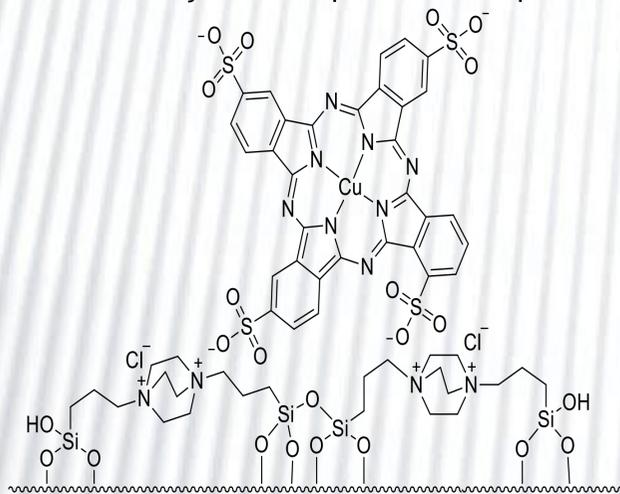


FIGURA 1: Representação da FcTsCu imobilizada em xerogel de sílica funcionalizado com o silsesquioxano iônico contendo o grupo Db.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O material Si/Db/FcTsCu foi caracterizado por espectroscopia na região do UV-Vis (Figura 2), onde observa-se um espectro com perfil similar ao espectro da ftalocianina em solução aquosa, sendo, portanto, um indicativo de sua imobilização.

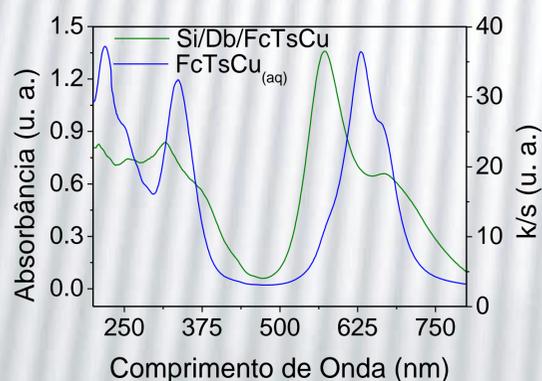


FIGURA 2: Espectro de UV-Vis da solução aquosa de FcTsCu e do material Si/Db/FcTsCu (obtido por refletância difusa).

A Figura 3a apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ obtidas, e os valores de área específica encontrados foram de 381, 311 e 286 (± 10 m²g⁻¹) para Sílica, Si/Db e Si/Db/FcTsCu, respectivamente. A curva de distribuição de tamanho de poros obtida pelo método BJH mostrou poros com diâmetro máximo em aproximadamente 10 nm para todos os materiais (Figura 3b).

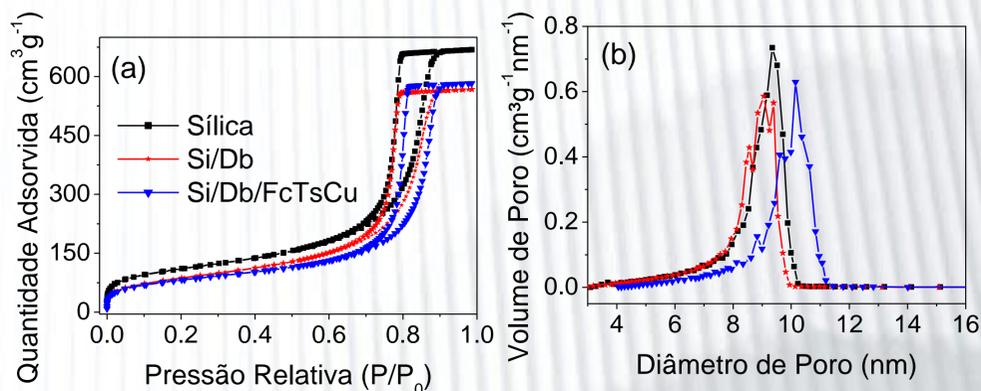


FIGURA 3: a) Isotherma de adsorção e dessorção de N₂ e b) distribuição de tamanho de poros para os materiais Sílica, Si/Db e Si/Db/FcTsCu.

Nos ensaios de voltametria cíclica (Figura 4), ambos os eletrodos, contendo Si/Db ou Si/Db/FcTsCu, apresentaram atividade eletroquímica na oxirredução da dopamina. No entanto, o eletrodo contendo Si/Db/FcTsCu apresentou um aumento na intensidade de corrente e uma diminuição nos potenciais de pico, indicando a ocorrência de eletrocatalise no processo redox do analito.

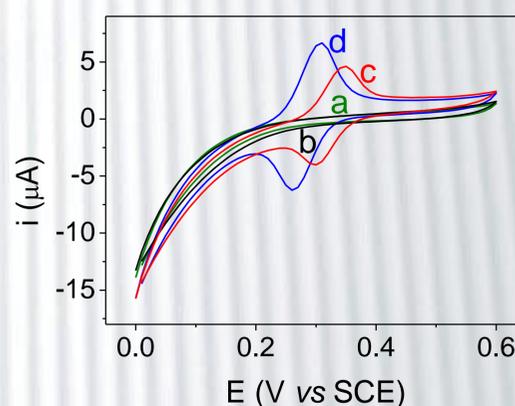


FIGURA 4: Voltamogramas cíclicos dos materiais Si/Db e Si/Db/CuPcTs na ausência (a e b) e na presença de dopamina 91,0 μmol L⁻¹ (c e d). Condições: tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,5, atmosfera de O₂ e v = 20 mV s⁻¹.

A resposta linear do eletrodo contendo Si/Db/FcTsCu foi avaliada por cronoamperometria. A faixa linear estudada foi de 0,010 a 0,107 mmol L⁻¹. A sensibilidade e limite de detecção calculados foram de 7,22 μA (mmol L⁻¹)⁻¹ e 0,42 μmol L⁻¹, respectivamente.

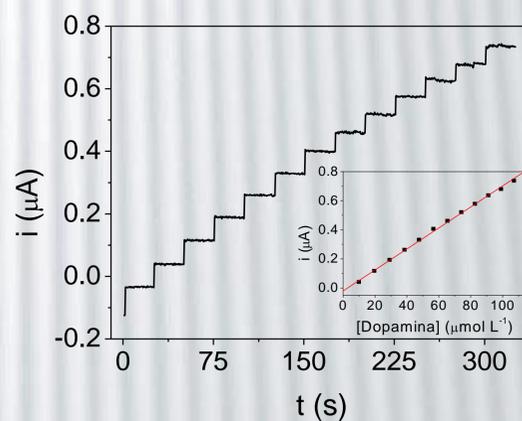


FIGURA 5: Resposta cronoamperométrica para adições sequenciais de dopamina. Figura inserida: relação linear entre concentração de dopamina e intensidade de corrente. Condições: tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,5, atmosfera de O₂ e E = + 0,33 V.

CONCLUSÕES

A ftalocianina tetrassulfonada de cobre (II) foi eficientemente imobilizada na superfície de um xerogel de sílica mesoporoso funcionalizado com o silsesquioxano iônico contendo o grupo Db.

Este material foi empregado no desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono para determinação de dopamina, apresentando eletrocatalise em seu processo redox e excelentes limite de detecção e sensibilidade.

AGRADECIMENTOS