

Detecção amperométrica de glutatona utilizando eletrodo modificado com CoTSPc e PLL

Rita de Cássia Silva Luz (PG)^{1*}, Flavio Santos Damos (PG)¹, Auro Atsushi Tanaka (PG)² e Lauro Tatsuo Kubota (PQ)¹. rcsluz@iqm.unicamp.br*

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

²Departamento de Química, UFMA

Keywords: glutatona, ftalocianina tetrasulfonada de cobalto, poli-L-lisina

Introdução

A glutatona é um importante peptídeo que possui papel fundamental em sistemas biológicos. O maior problema relacionado à sua detecção eletroquímica é o alto sobrepotencial necessário aos eletrodos convencionais. O uso de eletrodos não modificados para a detecção de glutatona possui várias limitações, tais como, baixa seletividade, reprodutibilidade e uma lenta reação de transferência de elétrons. Assim, o uso de eletrodos quimicamente modificados tem sido proposto para detecção de glutatona em baixos potenciais. Neste sentido, este trabalho propõe um método simples e eficiente para a determinação de glutatona empregando um eletrodo de carbono vítreo modificado com ftalocianina tetrasulfonada de cobalto (CoTSPc) imobilizada num filme de poli-L-lisina (PLL).

Resultados e Discussão

O sensor foi preparado pela mistura do complexo (CoTSPc) com a PLL numa proporção 1:1 (v/v), os quais foram aquecidos a uma temperatura de 80 °C por 8 minutos. Em seguida o sensor foi testado em solução aquosa de tampão MacIlvaine (pH 7,0) contendo 50 µL de uma solução 10 µmol L⁻¹ de glutatona. Este analito apresentou um significativo aumento na corrente de pico anódica localizado em cerca de 0,100 V *versus* ECS referente a oxidação da glutatona. No eletrodo sem modificação não foi observado processo faradaico na faixa de potencial estudada (-0,6 a 0,45 V vs ECS), o que nos mostra a eficiência catalítica da ftalocianina no processo de oxidação do tiol, favorecido pela eficiente fixação do complexo na superfície do eletrodo. Numa próxima etapa, realizou-se um estudo para verificar a influência da composição do filme na resposta do sensor. Então variou-se a concentração de CoTSPc (0,3; 0,5; 0,8; 1,0 e 1,2 mmol L⁻¹), fixando-se a concentração de PLL em 0,5 mmol L⁻¹. Em seguida fixou-se a concentração de CoTSPc e variou-se a concentração de poli-L-lisina (0,25, 0,40, 0,50, 0,60 e 0,75 mmol L⁻¹). Os experimentos mostraram que as maiores correntes de pico foram obtidas com

solução de 1,5 mmol L⁻¹ de CoTSPc e 0,40 mmol L⁻¹ de PLL. Adicionalmente, estudou-se o pH do meio numa solução 0,1 mol L⁻¹ de tampão MacIlvaine nos seguintes valores: 5,0, 6,0, 7,0, 8,0 e 9,0, os quais indicaram o pH 7,0 como o mais adequado para o sistema. O efeito da solução tampão foi investigado através de experimentos com tampões McIlvaine, Pipes, Hepes e fosfato a 0,1 mol L⁻¹. O tampão Hepes foi o que apresentou maior densidade de corrente de pico. Para o estudo da concentração do tampão verificou-se que dentre as concentrações estudadas (0,025, 0,05, 0,1, 0,15 e 0,2 mol L⁻¹), as respostas obtidas a partir da concentração 0,1 mol L⁻¹ foram as que apresentaram sinais maiores e reprodutíveis. Optou-se, portanto, pelo uso da concentração 0,1 mol L⁻¹. Após a otimização dos parâmetros experimentais verificou-se que o sensor apresentou uma ampla faixa linear de resposta de 40 a 14000 nmol L⁻¹ (para n = 14) com coeficiente de correlação de 0,999, que pode ser expressa de acordo com a equação a seguir: $j_p/\mu A\ cm^{-2} = 0,03 (\pm 0,01) + 0,24 (\pm 0,01) [Glutathione]/(\mu mol\ L^{-1})$. A alta sensibilidade pode ser atribuída à eficiente transferência eletrônica entre o CoTSPc/PLL e a glutatona. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram determinados usando $3 \times DP/b$ e $10 \times DP/b$, onde DP representa o desvio padrão para dez voltamogramas do branco e b o coeficiente angular da curva analítica, conforme as recomendações da IUPAC. O desvio padrão para dez medidas do branco foi de 4,0 nA cm⁻², permitindo assim a obtenção de um LOD e LOQ de 12 e 40 nmol L⁻¹, respectivamente. A estabilidade do sensor foi testada realizando-se sucessivos voltamogramas cíclicos do mesmo na ausência e presença de glutatona, bem como foi deixado em temperatura ambiente por aproximadamente dois meses onde não foi observada nenhuma diminuição significativa na resposta do sensor.

Conclusões

O sensor desenvolvido permitiu a detecção de glutatona em um baixo potencial de oxidação (~0,100 V), bem como proporcionou um sistema com uma

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

ampla faixa linear de resposta, alta sensibilidade e baixo limite de detecção.

Agradecimentos

À FAPESP.