



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CULTURA – MEC
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ – UFPI
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO – PRPPG
Coordenadoria Geral de Pesquisa – CGP
Campus Universitário Ministro Petrônio Portela, Bloco 06 – Bairro Ininga
Cep: 64049-550 – Teresina-PI – Brasil – Fone (86) 215-5564 – Fone/Fax (86) 215-5560
E-mail: pesquisa@ufpi.br; pesquisa@ufpi.edu.br

DETECÇÃO NANOMOLAR DO ESTERÓIDE PROGESTERONA SOBRE ELETRODO DE FILME DE COBALTO

Sílio Lima de Moura (bolsista do CNPq (Balcão)), Rafael Rodrigues de Moraes (colaborador, UFPI), Marcos Antônio Pereira dos Santos (colaborador, UFPI), José Ribeiro dos Santos Júnior (Co-orientador, Depto de Química – UFPI) e José Aroldo Viana dos Santos (Orientador, Depto de Química – UFPI)

INTRODUÇÃO

As técnicas eletroquímicas mostram-se de baixo custo em relação às outras técnicas e, comparativamente, seguras quando confrontados os seus limites de detecção. Do ponto de vista eletroquímico, existem poucos trabalhos publicados para a determinação de hormônios. Por exemplo, a testosterona foi determinada recentemente em um eletrodo de gota pendente de mercúrio no limite de 5 nmolL^{-1} , após a acumulação de 5 min (GUPTA, 2011). Assim, a eletroquímica surge como uma importante metodologia analítica para determinação de hormônios. Essas técnicas têm-se revelado ser um método poderoso e versátil para a determinação sensível de achados biologicamente importantes de compostos orgânicos que sofrem reações de oxidação e redução, incluindo drogas e moléculas relacionadas em formas farmacêuticas, assim como o corpo humano em estado de gripe. Devido à sua extrema simplicidade, baixo custo, tempo relativamente curto de análise, alta sensibilidade e especificidade em comparação a outras técnicas, as técnicas eletroanalíticas são de grande importância no campo da análise de drogas. Os eletrodos quimicamente modificados são, atualmente, amplamente utilizados devido aos seus imensos benefícios. O uso de eletrodos quimicamente modificados em eletroanálises oferece várias vantagens, que incluem a diminuição do potencial de pico e aumento da sensibilidade, junto com melhoria na seletividade na aplicação da análise farmacêutica (GUPTA et al., 2010). O óxido de cobalto, Co_3O_4 , é um material interessante em os diversos óxidos de metais de transição sendo estáveis na estrutura tipo spinel, sobre um arranjo de estrutura cúbica de íons óxido, em que os íons cobalto (II) ocupam oito sítios tetraédricos e íons cobalto (III) que ocupam 16 sítios octaédricos. Além disso, a grande área superficial e a baixa resistividade são características promissoras para serem aplicados em eletrocatalise, bem como serem relativamente baratos, ativos e termodinamicamente estáveis, principalmente em meio alcalino (SPATARU, TERASHIMA et al., 2003). Portanto, o objetivo do trabalho foi a construção de um

eletrodo modificado com óxido de cobalto sobre o substrato de carbono vítreo para detecção do hormônio progesterona.

METODOLOGIA

Os experimentos eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Bioeletroquímica da UFPI, empregando um aparelho potenciostato/galvanostato (Autolab–PGSTAT 302). Utilizou-se uma célula eletroquímica (50 mL) com três eletrodos, tendo como referência um eletrodo de calomelano saturado (ECS), uma placa de platina como auxiliar e, como eletrodo de trabalho, um eletrodo de carbono modificado com óxido de cobalto. Todos os experimentos foram realizados em temperatura ambiente 25 °C. Um eletrodo de carbono foi previamente limpo com alumina 0,3 e 0,05 μm sobre feltro umedecido com água destilada. Logo depois, o eletrodo foi levado a um banho de ultrassom e sonificado por 5 min em etanol 95%, depois por mais 2 min em água ultrapura (tipo 1, purificada pelo sistema Milli-Q) entre cada uma das etapas de limpeza. A modificação do eletrodo de carbono com óxido de cobalto foi realizada a partir de uma solução de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 2 mmol L^{-1} . Na célula eletroquímica foram adicionadas alíquotas crescentes da solução de progesterona em solução tampão pH 12,5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As correntes de pico catódico, diminuem de intensidade na presença de progesterona, sendo esse efeito mais evidente para o pico de redução característico das espécies Co(IV)/Co(III) . Entretanto, é observado ainda, que a intensidade das correntes de pico anódico aumentam com o aumento da concentração do hormônio progesterona. Isso, então, é um indicativo que o esteroide está sendo oxidado. Diversos trabalhos na literatura têm mostrado esse mecanismo para explicar esse comportamento (TABESHNIA et al., 2010; HOUSHMAND, 2008; HASANZADEH, 2009). No eletrodo de carbono modificado com óxido de cobalto as espécies de Co(IV) são responsáveis pela oxidação do hormônio. Em outras palavras, as espécies de Co(IV) formadas, atuam na oxidação do esteroide e além disso favorece ainda a oxidação das espécies Co(III) , o que explica o aumento na intensidade de corrente anódica referente ao pico Co(III)/Co(IV) . As correntes de pico catódica associadas a redução da espécie Co(IV) mostraram-se proporcionais a quantidade de progesterona adicionada. A partir desses resultados calculou-se alguns parâmetros analíticos para o a detecção de progesterona. Os valores de limite de detecção foram calculados através da expressão $3 \cdot \frac{s_b}{b}$, onde s_b é o desvio padrão da corrente do branco (na ausência de esteroide) e b é a inclinação da curva de calibração, com $r^2 = 0,998$, obteve-se um resultado para o LD igual 23,48 nmol L^{-1} .

CONCLUSÕES

O eletrodo de carbono modificado com óxido de cobalto mostrou picos de oxidação e redução bem definidos. Além disso, mostrou efeito eletrocatalítico na oxidação do hormônio progesterona. O eletrodo foi usado para detecção de progesterona apresentando limite de detecção de 23,48 nmol L^{-1} compatíveis com limites de detecção de outras técnicas espectroscópicas.

PALAVRAS-CHAVE: voltametria cíclica, óxido de cobalto, progesterona.

AGRADECIMENTOS: Ao CNPq, FINEP, FAPEPI, e UFPI.

REFERÊNCIAS

GUPTA, V. K.; SINGH, A. K.; PAL, M. K. **Desipramine hydrochloride selective poly (vinyl chloride) based sensor.** *Electrochim. Acta*, Vol. 55, p. 1068-1073, 2010.

GUPTA, V. K. et al. **Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals-A review.** *Analytical Biochemistry*, Vol. 408, n. 2, p. 179-196, 2011.

HASANZADEH, M. et al. **Kinetic Study of the Electro-Catalytic Oxidation of Hydrazine on Cobalt Hydroxide Modified Glassy Carbon Electrode.** *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 27, n. 4, p. 638-644, Abr. 2009.

HOUSHMAND, M. et al. **Electrocatalytic oxidation of aspirin and acetaminophen on a cobalt hydroxide nanoparticles modified glassy carbon electrode.** *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 12, n. 9, p. 1117-1128, Set. 2008.

HUTTON, E. A.; ELTEREN, J. T.; OGOREVC, B.; SMYTH, M. R. **Validation of bismuth film electrode for determination of cobalt and cadmium in soil extracts using ICP-MS.** *Talanta*, Vol. 63, p. 849-855, 2004.

SPATARU, N. et al. **Electrochemical behavior of cobalt oxide films deposited at conductive diamond electrodes.** *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 150, n. 7, p. E337-E341, Jul 2003.

TABESHNIA, M.; RASHVANDAVEIA, M.; AMINIA, R.; PASHAEE, F. **Electrocatalytic oxidation of some amino acids on a cobalt hydroxide nanoparticles modified glassy carbon electrode.** *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Vol. 647, n. 2, p. 181-186, 2010.

YESALIS, C. E. **Anabolic in sports and exercises.** 2^a ed. Champaign: Human Kinetics, 2000, 439p.