



## **DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DA VITAMINA B<sub>6</sub> USANDO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO COM Cu(II) E INTERCALADO EM COMPOSTO CRISTALINO LAMELAR**

Silvia Caroline Ferreira dos Santos (PIC/UEM), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: amlazarin2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá /Centro de Ciências Exatas / Maringá-PR.

**Ciências Exatas e da Terra - Química**

**Palavras-chave:** vitamina B<sub>6</sub>, voltametria cíclica, intercalação.

### **Resumo:**

O composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi sintetizado e intercalado com o ácido p-aminobenzóico (PABA), resultando no composto CaPP/PABA. Neste composto lamelar foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaPP/PABA/Cu(II)). Esse composto foi utilizado para construção de eletrodos quimicamente modificados juntamente com pasta de carbono. Todos estes compostos foram caracterizados através da análise elementar, espectros na região do infravermelho, área superficial específica e estudo eletroquímico usando a técnica de voltametria cíclica.

### **Introdução**

Atualmente, é grande o interesse no desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados para a determinação de neurotransmissores em vivo e em vitro. A vitamina B<sub>6</sub> é um importante neurotransmissor do sistema nervoso central de mamíferos. A deficiência da vitamina B<sub>6</sub> no sistema nervoso central causa sérias doenças como mal de Parkinson e Esquizofrenia (KANG, SHEN, YU, 1997).

Dos vários trabalhos encontrados na literatura merecem atenção especial os que envolvem materiais modificadores contendo íons de metais de transição, formando complexos suportados para desenvolver novos sensores eletroquímicos para moléculas de interesse biológico (SERNAGLIA, ZANICHELLI, FRANCO, 2006).

Neste trabalho, primeiramente foi sintetizado o composto inorgânico cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio (CaPP) e em seguida o ácido p-aminobenzóico (PABA) foi intercalado, gerando o composto CaPP/PABA. Os complexos de Cu(II) foram obtidos a partir da reação, em meio etanólico, de CuCl<sub>2</sub> com o composto CaPP/PABA. Estes materiais foram caracterizados



por análise elementar, área superficial específica e estudo eletroquímico através da técnica de voltametria cíclica.

## Materiais e métodos

O fenilfosfonato de cálcio foi preparado pela reação do cloreto de cálcio com o ácido fenilfosfônico, sendo que após a mistura em meio aquoso, é adicionado hidróxido de sódio, cujo procedimento utilizado é representado na reação abaixo:



A intercalação ocorrerá pela agitação em banho termostatzado do fenilfosfonato de cálcio em solução aquosa do ácido p-aminobenzóico.

A adsorção do íon metálico Cu(II) na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm<sup>3</sup>), nas concentrações 0,5 x 10<sup>-2</sup> a 5,0 x 10<sup>-2</sup> mol.dm<sup>-3</sup>. Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaPP/PABA, que foram agitadas mecanicamente por duas horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se 5,00 cm<sup>3</sup> do sobrenadante para a determinação em triplicata das concentrações do metal no equilíbrio (C<sub>s</sub>), por titulação direta com EDTA 0,010 mol dm<sup>-3</sup>, usando-se como indicador murexida. Por diferença do número de mols do metal adicionado (n<sub>a</sub>) e o número de diferença do número de mols no equilíbrio (n<sub>s</sub>) (não adsorvido), dividido pela massa do composto intercalado (m), determinou-se o valor de (n<sub>f</sub>), número de mols de metal adsorvido na superfície por grama de composto intercalado, sendo, portanto uma medida do grau de cobertura para cada uma das condições experimentais utilizadas.

As medidas eletroquímicas foram efetuadas em um Sistema eletroquímico Autolab Eco Chemie B.V. Os eletrodos de trabalho de pasta de carbono foram formados por uma mistura de grafite em pó (20 mg) com 20 mg dos compostos CaPP/PABA e CaPP/PABA/Cu(II), mais uma gota de Nujol. Esta é colocada na extremidade de um tubo de vidro que contém uma placa de platina, soldada a um fio de platina e este a um fio de cobre.

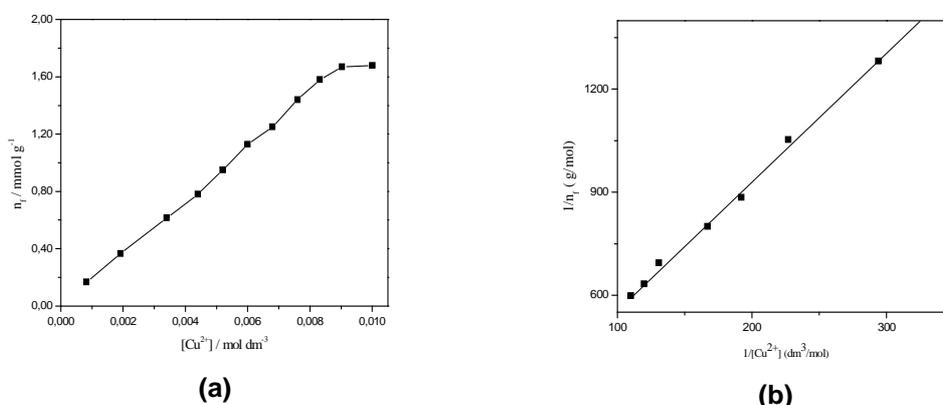
## Resultados e Discussão

Os valores da análise elementar de cálcio e fósforo para o composto sintetizado fenilfosfonato de cálcio correspondem a 2,52 e 5,04 mmol g<sup>-1</sup>, respectivamente, dando uma razão molar de 2:1 para esses elementos e conseqüentemente a fórmula molecular Ca(HO<sub>3</sub>PC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O. A quantidade do ácido p-aminobenzóico intercalado no fenilfosfonato de cálcio foi de 4,2 % de átomos do nitrogênio, que corresponde 3,0 mmol g<sup>-1</sup>.



Os espectros na região do infravermelho dos compostos apresentaram bandas na região de estiramento O-H ( $3500-3200\text{ cm}^{-1}$ ) que é devido à molécula de água na estrutura. As vibrações de estiramento C-H do anel fenil aparecem perto de  $3000\text{ cm}^{-1}$ . As bandas de estiramento C-C aromáticos aparecem perto de  $1400\text{ cm}^{-1}$ . As bandas intensas ao redor de  $1160\text{ cm}^{-1}$  são devido às vibrações de estiramento P-C e a banda na região de  $1000\text{ cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de estiramento P-O dos grupos  $\text{CPO}_3$  tetraédricos. As bandas em  $695$  e  $750\text{ cm}^{-1}$  são características das vibrações do anel fenil. As demais bandas das matrizes inorgânicas, poucas mudanças sofreram com a intercalação. A área do composto fenilfosfonato de cálcio foi igual a  $26,6 \pm 0,3\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Quando esse composto é intercalado com ácido p-aminobenzóico observa-se que a área aumenta para  $27,4 \pm 0,5\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Este fato pode ser devido à acomodação das aminas dentro da região interlamelar.

Na Figura 1a encontram-se a isoterma de adsorção do íon metálico Cu(II) no CaPP/PABA e na Figura 1b a forma linearizada da isoterma. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos ( $n_f$ ) foi  $1,68\text{ mmol g}^{-1}$  para CaPP/PABA/Cu(II). O número médio de ligantes coordenados ao íon metálico ( $n$ ) 4 e o coeficiente de seletividade ( $\Gamma_n$ )  $1054\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$ .



**Figura 1- (a)** Isotherma de adsorção do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  imobilizado na superfície do CaPP/PABA, em solução etanólica, a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . **(b)** sua forma linearizada ( $1/n_f$  versus  $1/[\text{Cu}^{2+}]$ ).

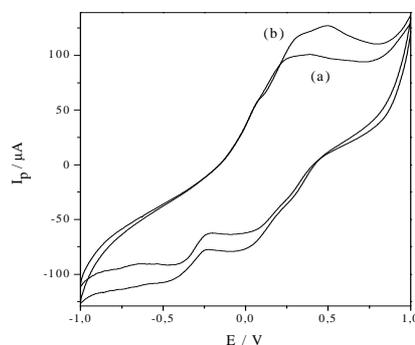
Após a preparação dos eletrodos quimicamente modificados foram obtidos os voltamogramas cíclicos, no intervalo de potencial de  $-1,0$  a  $1,0\text{ V}$ , sob argônio. Para o eletrodo modificado com CaPP/PABA nenhuma corrente de pico foi observada, entretanto, um acoplamento redox foi verificado ao se usar o eletrodo CaPP/PABA/Cu(II). Observou-se que o potencial médio foi de  $E_m = -0,11\text{ V}$ .

Para verificar a estabilidade química do CaPP/PABA/Cu(II), foram feitas várias varreduras numa faixa de potencial entre  $-1,0$  e  $1,0\text{ V}$  vs ECS a uma velocidade de varredura de  $20\text{ mVs}^{-1}$  com o eletrodo modificado imerso



numa solução de tampão fosfato  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ . Os resultados indicam que nenhuma variação significativa foi observada antes de 100 ciclos redox. As intensidades de corrente de pico permaneceram praticamente constantes, logo o complexo de cobre (II) está fortemente aderido sobre o CaPP/PABA.

A oxidação da vitamina  $B_6$  na superfície do eletrodo CaPP/PABA/Cu(II) é mostrado na Figura 2. A curva de voltametria cíclica na presença de  $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$  de solução de vitamina  $B_6$  em pH 7,3 mostrou um aumento da corrente de pico anódico do eletrodo.



**Figura 2:** Voltamograma cíclico do eletrodo CaPP/PABA/Cu(II) na ausência (a) e na presença da vitamina  $B_6$  (b). Velocidade de varredura:  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

## Conclusões

O fenilfosfonato de cálcio foi sintetizado e este composto apresentou-se cristalino e lamelar. O resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção da CaPP/PABA/Cu(II). As características do eletrodo CaPP/PABA/Cu(II) fazem com que ele seja muito atrativo para ser utilizado como sensor para a vitamina  $B_6$ .

## Agradecimento

UEM – Universidade Estadual de Maringá.

## Referências

KANG, T-F. SHEN, G-L. YU, R-Q. Voltammetric behaviour of dopamine at nickel phthalocyanine polymer modified electrodes and analytical applications. **Analytica Chimica Acta.** Vol. 354, n. 1-3, p. 343-349, 1997.  
 SERNAGLIA, R. L. ZANICHELLI, P. G. FRANCO, D. W. Immobilization of the  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{edta})\text{NO}^+]$  Ion on the Surface of Functionalized Silica Gel. **Langmuir.** vol. 22, n.1, p. 203-208, 2006.