

PREPARAÇÃO DE UM ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM COMPLEXO DE Cu(II) PARA ELETROOXIDAÇÃO DA VITAMINA B₆

Marco Antonio Gonçalves Benetti (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Gilberto Henrique Bardini Aristides, Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: marcoantonio_benetti@hotmail.com

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: intercalação, adsorção, vitamina B₆

Resumo:

O composto fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi intercalado com ácido 3-aminobenzóico (MABA) e adsorvido com o Cu(II). Primeiramente efetuou-se a intercalação do MABA no composto CaPP, gerando o composto CaPP/MABA e neste foi adsorvido o íon Cu(II), através da reação de CuCl₂ em solução etanólica. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, microscopia eletrônica de varredura e estudo eletroquímico.

Introdução

A vitamina B₆ desempenha importante papel na síntese de neurotransmissores, como a dopamina, e sua deficiência causa anemia, provoca insônia, irritabilidade, dor abdominal e convulsões (RAJ, OHSAKA, 2001). O método eletroanalítico da adição de padrão e/ou da curva analítica, utilizando voltametria cíclica com eletrodos quimicamente modificados como eletrodo de trabalho, poderá ser um método analítico eficiente e muito sensível para a determinação destes reagentes de interesse biológico, em formulações farmacêuticas disponíveis comercialmente, sem qualquer tratamento das amostras (LAZARIN, AIROLDI, 2004). Neste trabalho, primeiramente efetuou-se a intercalação do MABA no composto cristalino lamelar CaPP, gerando o composto CaPP/MABA e neste composto foi adsorvido o íon Cu(II), através da reação de CuCl₂ em solução etanólica. Os compostos foram caracterizados por análise elementar e microscopia eletrônica de varredura. O comportamento eletroquímico posteriormente foi estudado por voltametria cíclica, utilizando eletrodos quimicamente modificados com os materiais incorporados em eletrodos de pasta de carbono (EPC), sendo estes utilizados na oxidação da vitamina B₆

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 foi realizada pela agitação em banho termostatizado do fenilfosfonato de cálcio em solução etanólica do ácido 3-aminobenzóico. O método de batelada foi utilizado na obtenção das isotermas de tempo e de concentração na adsorção do íon Cu(II) no CaPP/MABA. O número de mols de metal adsorvido na superfície por grama do CAPP/MABA é calculado pela diferença entre o número de mols de Cu(II) adicionado (n_a) e o número de mols de metal no equilíbrio (n_s) (não adsorvido), dividido pela massa do composto CaPP/MABA (m) como mostra a equação $n_f = (n_a - n_s)/m$. Em todas as determinações foram usados aproximadamente 100,0 mg em vários frascos, aos quais foram adicionados 10,0 cm³ de solução de Cu(II) em etanol para o composto CaPP/MABA. As suspensões foram agitadas em agitador orbital em banho termostatizado à 298 ± 1 K. Após a agitação foram retiradas alíquotas do sobrenadante, a fim de se determinar as concentrações do metal no equilíbrio (C_s), o que foi feito por titulação direta com EDTA (0,010 mol dm⁻³), usando-se murexida como indicador. As medidas eletroquímicas foram efetuadas em um Potenciostato 263A. EG&C PAR. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo Ag/AgCl saturado com KCl, dupla junção, Orion, modelos 90-02 ($E^0 = 0,197$ V vs EPH) e o eletrodo auxiliar foi um fio de platina. O eletrodo de trabalho utilizado para o estudo foi o eletrodo de pasta de carbono CaPP/MABA e CaPP/MABA/Cu(II). As pastas foram preparadas misturando-se 20 mg do composto, 30 mg de grafite e uma gota de nujol. Os eletrodos foram construídos colocando-se na extremidade de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno uma placa de platina, deixando uma cavidade de 2 mm na extremidade para colocação da pasta. A esta placa foi soldado um fio de platina e, a este, um fio de cobre para contato elétrico com o aparelho

Resultados e Discussão

A análise elementar de cálcio, fósforo, carbono e hidrogênio para o composto sintetizado fenilfosfonato de cálcio foram 10,1, 15,6, 37,2 e 3,0 %, respectivamente. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A quantidade do ácido 3-aminobenzóico intercalado no fenilfosfonato de cálcio foi de 4,5 % de átomos do nitrogênio, que corresponde 3,2 mmol g⁻¹. Na micrografia do fenilfosfonato de cálcio e intercalado com o 3-aminobenzóico, observou-se a presença de placas paralelas mostrando que a morfologia do cristal é lamelar.

As isotermas com variação do tempo foram feitas com o objetivo de se obter a condição necessária para o processo de adsorção atingir o máximo de saturação. A Figura 1a mostra os dados obtidos entre 1 a 12 h e concentrações fixas 3,20 x 10⁻³ mol dm⁻³ de CuCl₂ e massa constante da matriz. Através do patamar obtido pode-se considerar que o tempo ótimo para a realização das isotermas com variação de concentração é de 6 h. A

Figura 1b mostra a isoterma obtida variando-se a concentração do Cu(II). Verificou-se que, com o aumento da concentração o número de moles fixos de cobre adsorvido alcança um patamar, condição em que os sítios de adsorção são ocupados. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi de 2,73 mmol.g⁻¹.

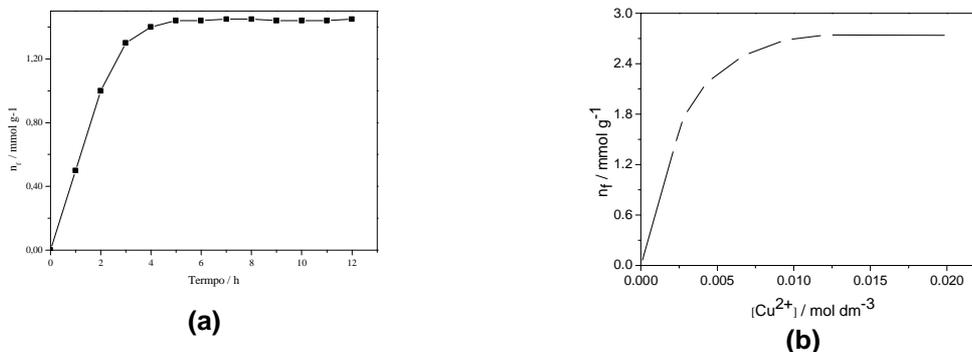


Figura 1- (a) Isoterma com variação de tempo da adsorção da solução etanólica $3,20 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ de CuCl₂ com 100,0 mg do CaPP/MABA. (b) Isoterma de adsorção do íon metálico Cu(II) imobilizado no CaPP/MABA em solução etanólica, a 25 °C

Após a preparação dos eletrodos quimicamente modificados foram obtidos os voltamogramas cíclicos, no intervalo de potencial de -1,0 a 1,0 V, sob argônio. Para o eletrodo modificado com CaPP/MABA nenhuma corrente de pico foi observada, entretanto, um acoplamento redox foi verificado ao se usar o eletrodo CaPP/MABA/Cu(II). Nesse caso, observou-se que o potencial médio foi de $E_m = -0,14$ V, estimado pela média aritmética simples dos potenciais de pico. A resposta de corrente de pico do eletrodo CaPP/MABA/Cu(II) em vários ciclos voltamétricos apresentou uma dependência em relação ao aumento da velocidade de varredura (Figura 2).

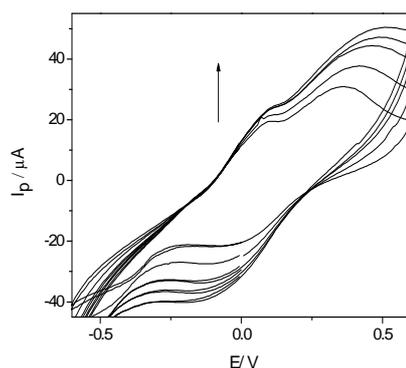


Figura 2. Comportamento eletroquímico dos voltamogramas cíclicos do CaPP/MABA/Cu(II) ($\mu = 0,10$ mol/L em tampão fosfato a 25°C), em função da velocidade de varredura: em ordem crescente (20, 40, 60, 80 e 100 mVs⁻¹).

Nos voltamogramas com o EPC do CaPP/MABA/Cu(II) (Figura 3) foi verificado um aumento da intensidade de corrente, que foi atribuído a eletrooxidação da vitamina B₆, sendo indicativo de que o par redox cobre também está envolvido na sua oxidação em potencial mais catalítico. O

eletrodo apresentou-se estável, com uso diário no mínimo de dois meses, sem mudanças significativas na resposta.

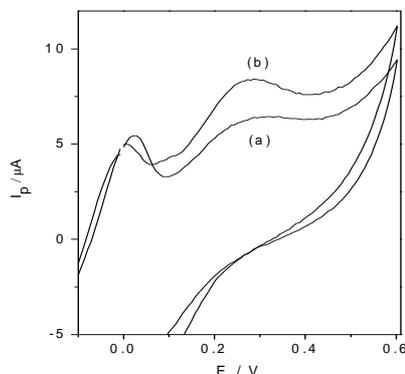


Figura 3. Voltamograma cíclico do eletrodo CaPP/MABA/Cu(II) na (a) ausência e (b) presença da vitamina B₆ (tampão fosfato 0,10 mol dm⁻³). Velocidade de varredura: 20 mVs⁻¹.

Conclusões

Os compostos foram obtidos e apresentaram-se lamelares. Através da microscopia eletrônica de varredura observou-se que os compostos de fenilfosfonato de cálcio e intercalado são lamelares.

A análise do resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção da CaPP/MABA adsorvida com o Cu(II). O complexo de Cu(II) foi eficientemente imobilizado no CaPP/MABA

Os eletrodos não apresentaram mudanças significativas em suas respostas após 100 determinações, o que caracteriza uma boa estabilidade quando se trata de eletrodo de pasta de carbono. Essas características fazem com que o presente material seja muito atrativo para ser utilizado como sensor para a vitamina B₆.

Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá, Fundação Araucária

Referências

LAZARIN, A. M. Airoidi, C. Intercalation of methylene blue into barium phosphate – synthesis and electrochemical investigation. **Analytica Chimica Acta.** vol. 523, p. 89-95, 2005.

RAJ, C. R. OHSAKA, T. Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer. **Journal of Electroanalytical Chemistry.** vol. 496, n. 1-2, p. 44-49, 2001.