

ELETROCATÁLISE DA PIRIDOXINA UTILIZANDO EPC COM COMPLEXO DE Co(II) ADSORVIDO NO FENILFOSFONATO DE CÁLCIO INTERCALADO

Denise Isadora Soares (PIC/Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: denise.isadora9818@gmail.com

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: eletrocatálise, piridoxina, cobalto divalente

Resumo:

O composto cristalino lamelar fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi sintetizado e intercalado com o ácido m-aminobenzóico (MABA) resultando no CaPP/MABA, cuja superfície foi adsorvido o íon Co(II) (CaPP/MABA/Co(II)). A isoterma de adsorção foi ajustada à equação modificada de Langmuir. O valor da capacidade máxima de adsorção de Co(II) foi de $1,44 \text{ mmol.g}^{-1}$. Todos estes compostos foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X e estudo eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Introdução

O uso de eletrodos quimicamente modificados tem sido amplamente investigado, devido às vantagens que esses dispositivos podem fornecer, como a seletividade e sensibilidade. Devido à importância do monitoramento de aplicações bioquímicas e biomédicas, o desenvolvimento de novos métodos de análise por meio de sensores eletroquímicos baseados em eletrodos de pasta de carbono (CAZULA, LAZARIN, 2017) são estudados. Então, compostos de fenilfosfonatos cristalinos lamelares apresentam alta capacidade de troca iônica e alta condutividade, características que são muito atraentes para utilizar este material como uma matriz para imobilização de espécies eletroativas (RAJ, OHSAKA, 2001).

O presente projeto trata do comportamento eletroquímico de Co(II) adsorvido no fenilfosfonato de cálcio intercalado com o ácido m-aminobenzóico (CaPP/MABA/Co(II)). Este composto será usado para preparar um eletrodo de pasta de carbono e o material resultante será testado para a oxidação da piridoxina.

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.

A intercalação foi realizada pela agitação em banho termostatzado do fenilfosfonato de cálcio em solução aquosa do ácido m-aminobenzóico.

Para obtenção da isoterma de adsorção de cobalto pela CaPP/MABA, preparou-se inicialmente uma solução estoque de CoCl_2 $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ em etanol anidro. Diferentes volumes dessa solução foram pipetados e diluídos a $25,0 \text{ cm}^3$ com etanol anidro, a fim de se obter amostras com concentrações definidas (C_a) que variaram de $1,0 \times 10^{-3}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$. O número de mols de metal adsorvido na superfície por grama do CaPP/MABA é calculado pela diferença entre o número de mols de Co(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 $10,0 \text{ cm}^3$ de solução de Co(II) em etanol para o composto CaPP/MABA. As suspensões foram agitadas em agitador orbital em banho termostatzado à $298 \pm 1 \text{ K}$. 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 ($0,010 \text{ mol dm}^{-3}$), usando-se murexida como indicador.

As medidas eletroquímicas foram efetuadas em um Potenciostato 263A. EG&C PAR. O eletrodo de referência usado foi o eletrodo Ag/AgCl saturado com KCl , dupla junção, Orion, modelos 90-02 ($E^0 = 0,197 \text{ V vs EPH}$) 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/ Co(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. Esses valores estão bem próximos daqueles calculados 10,25, 15,90, 36,96 e 3,12 %. 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 m-aminobenzóico intercalado no fenilfosfonato de cálcio a $298 \pm 1 \text{ K}$ foi de 4,50% de átomos do nitrogênio, que corresponde $3,21 \text{ mmol g}^{-1}$. Na temperatura de $308 \pm 1 \text{ K}$ foi de 4,51% de átomos de nitrogênio, que corresponde a $3,22 \text{ mmol g}^{-1}$. Verificou-se que no processo de intercalação não houve influência da temperatura.

O difratograma de raios X do fenilfosfonato de cálcio apresentou picos finos e intensos, caracterizando a cristalinidade do composto (Fig.1a). A primeira reflexão aparece em $2\theta = 5,92^\circ$ correspondente a uma distância interlamelar igual a 1494 pm. Como esperado, esta distância aumenta

quando o ácido m-aminobenzóico é intercalado, sendo $2\theta = 5,52^\circ$ correspondente a uma distância interlamelar igual a 1601 pm (Fig. 1b). Um aumento de apenas 107 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre exclusivamente na superfície externa do suporte inorgânico.

Na Figura 2 encontra-se a isoterma de adsorção do íon metálico. Verificou-se que, com o aumento da concentração o número de moles fixos de cobalto 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 $1,44 \text{ mmol.g}^{-1}$.

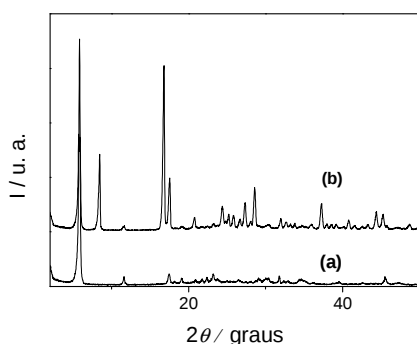


Figura 1- Difratograma do fenilfosfonato de cálcio (a) e intercalado com o ácido m-aminobenzóico (b).

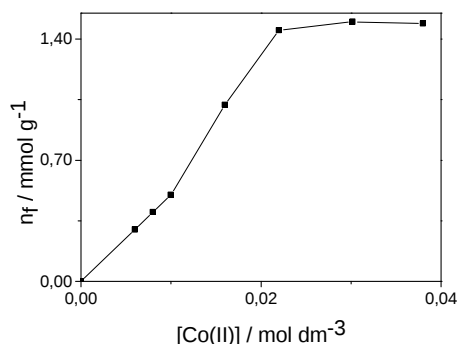


Figura 2- Isotherma de adsorção do íon metálico Co(II) imobilizado na CaPP/MABA em solução etanólica, a 25 °C.

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/Co(II). Nesse caso, observou-se que o potencial médio foi de $E_m = -0,14 \text{ V}$, estimado pela média aritmética simples dos potenciais de pico. Para verificar a estabilidade química do CaPP/MABA/Co(II), foram feitas várias varreduras numa faixa de potencial entre -1,0 e 1,0 V vs ECS a uma velocidade de varredura de 20 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 cobalto (II) está fortemente aderido sobre o fenilfosfonato de cálcio intercalado com o ácido m-aminobenzóico.

A oxidação da piridoxina na superfície do eletrodo CaPP/MABA/Co(II) é mostrado na Figura 3. A curva de voltametria cíclica na presença de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ de solução de piridoxina mostrou um considerável aumento da corrente de pico anódico do eletrodo.

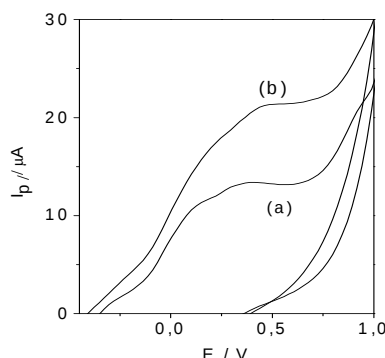


Figura 3. Voltamograma cíclico do eletrodo CaPP/MABA/Co(II) na (a) ausência e (b) presença da piridoxina (tampão fosfato 0,10 mol dm⁻³). Velocidade de varredura: 20 mVs⁻¹.

Conclusões

O fenilfosfonato de cálcio foi sintetizado e este composto apresentou-se cristalino e lamelar. Quando o fenilfosfonato de cálcio foi intercalado com o ácido m-aminobenzóico houve aumento da distância interlamelar para uma melhor acomodação das moléculas. A análise do resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção da CaPP/MABA adsorvida com o Co(II), mostrando que complexo de Co(II) foi eficientemente imobilizado no CaPP/MABA. Este material foi usado com sucesso nas medidas de adsorção desse íon metálico. Não observou lixiviação do complexo e a natureza do eletrólito suporte não afetou significativamente a resposta dos eletrodos. 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 os presentes materiais sejam muito atrativos para serem utilizados como sensores para piridoxina.

Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá, Fundação Araucária

Referência

- CAZULA, B.B. LAZARIN, A. M. Development of chemically modified carbon paste electrodes with transition metal complexes anchored on silica gel. **Materials Chemistry and Physics**. vol. 186, p. 470-477, 2017.
- 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.