

Determinação indireta de Aurotiomalato via pré-concentração de ouro sobre eletrodo de carbono impresso modificado por filmes de poli-L-histidina

Márcio F. Bergamini*, Daniela P. Santos e Maria V. Boldrin

*bergamin@posgrad.iq.unesp.br

Departamento de Química Analítica, Instituto de Química UNESP – Araraquara/SP

Palavras Chave: eletrodo impresso, aurotiomalato, voltametria.

Introdução

O aurotiomalato (AuTM) é um complexo de Au(I) utilizado no tratamento de artrite reumática. Os principais métodos de determinação do fármaco são baseados em métodos de espectroscopia atômica que quantifica apenas o metal. Eletrodos de carbono impresso (SPCE), modificados por filmes de poli-L-histidina (PH) oferecem a possibilidade de usar os sítios imidazólicos disponíveis no filme para pré-concentração de alguns metais tais como Au(III). O presente trabalho investiga o comportamento voltamétrico do AuTM sobre SPCE modificados por filmes de PH, através do monitoramento do metal visando desenvolver um método para a sua determinação.

Resultados e Discussão

A preparação dos eletrodos de carbono impresso modificados por filmes de poli-L-histidina (PH) foi realizada empregando diferentes procedimentos.

PROCEDIMENTO 1: adição direta de uma alíquota de solução do poliaminoácido comercial, seguida pela evaporação do solvente sobre fluxo de ar quente a 80 °C;

PROCEDIMENTO 2 utilização de depósitos mistos de poliaminoácido e glutaraldeído, seguida da evaporação do solvente;

PROCEDIMENTO 3: modificação do eletrodo de carbono impresso pela eletropolimerização em meio alcalino, a partir do monômero L-histidina.

Os SPCE construídos foram avaliados em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ na presença de íons ouro III e do fármaco AuTM, em um procedimento de redissolução catódica, realizando-se uma pré oxidação do AuTM por 90s, em valores de potencial de 0,8 V e 1,0 V. Voltamogramas cíclicos obtidos para a redução de AuTM sobre o SPCE/PH caracterizam por um pico de redução em -0,1 V. No entanto o AuTM submetido a prévia oxidação em 0,8 V exibe dois processos de redução: em +0,43 V e -0,10 V, atribuídos à redução

de Au(III)/Au(I) e Au(I)/Au(0), respectivamente. Isto ocorre porque sob potencial de 0,8V a 1,0 V, o Au(I) do complexo é oxidado à Au(III). Este comportamento voltamétrico é muito semelhante ao observado para a redução de Au(III) no polímero. Estudos voltamétricos realizados com o AuTM em potenciais acima de 0,9 V apresentaram um pico oxidação em 1,0 V, que pode ser atribuído a oxidação do ouro presente no AuTM, o que resulta na formação de ouro III.

O procedimento foi avaliado por diferentes técnicas voltamétricas, tais como a voltametria de varredura linear (LSV), de pulso diferencial (DPV) e de onda quadrada (SWV). Depois de otimizadas as melhores condições para cada técnica, utilizando uma solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ pH 1,0, tempo de acumulo de 60s e um potencial de 1,0V, foram obtidas curvas analíticas, os resultados de limite de detecção e região de linearidade estão apresentados na Tabela 1

Tabela 1: Resultados obtidos pela curva analítica do SPCE/PH na determinação de AuTM, avaliado por diferentes técnicas.

Técnica	Região Linear	LOD
	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹
LSV	$8,0 \times 10^{-6} - 1,1 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-6}$
DPV	$4,9 \times 10^{-6} - 8,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-6}$
SWV	$1,2 \times 10^{-5} - 6,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-6}$

Conclusões

O comportamento entre os diferentes tipos de modificação do eletrodo, indicaram que o procedimento 1 apresenta melhor performance tanto para a análise de AuTM como para de os íons Au(III). O método de DPV apresentou-se mais adequado para o monitoramento indireto do fármaco.

Agradecimentos

FAPESP (04/00111-8), CNPq, CAPES