

Sensor Biomimético para Determinação e Monitoramento de Peróxido de Hidrogênio em Solução.

Iorquirene O. Matos¹ (PG) e Wendel A. Alves^{1*} (PQ).

iorquirene.matos@ufabc.edu.br e wendel.alves@ufabc.edu.br

¹Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, São Paulo.

Palavras Chave: complexos de cobre(II), peróxido de hidrogênio e sistemas biomiméticos.

Introdução

Dando continuidade aos estudos apresentados anteriormente^[1] sobre atividade eletrocatalítica de um complexo dinuclear de cobre(II) com pontes cloreto, derivado do ligante (4-imidazolil)etileno-2-amino-1-etilpiridina (*apyhist*) **1**, imobilizado em membrana de Nafion[®], frente ao peróxido de hidrogênio. Neste trabalho é apresentado um estudo completo de otimização das condições de trabalho (tais como: pH, espessura do filme, potencial de operação, porcentagem de cobre(II) na matriz polimérica, influência do ligante, temperatura, influência de íons cloretos, estabilidade do filme e limite de detecção), para determinação e monitoramento amperométrico eficiente de peróxido de hidrogênio em solução.

Resultados e Discussão

O filme do complexo **1** foi preparado pela modificação da superfície de um eletrodo de carbono vítreo (0,062 cm²) com uma solução de Nafion[®] contendo o composto de cobre(II) previamente dissolvido, deixando-se evaporar o solvente à temperatura ambiente. O voltamograma cíclico do eletrodo modificado mostra picos de oxidação/redução em cerca de -300 e -400 mV vs SCE, respectivamente, atribuídos ao processo redox Cu^{II/I}. Em solução aquosa, estes compostos estão em equilíbrio com a correspondente espécie tetranuclear macrocíclica, onde os centros de cobre estão ligados através de um ligante ponte imidazolato (Figura 1).

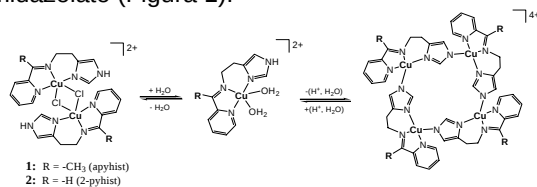


Figura 1. Representação do equilíbrio em solução.

As maiores sensibilidades foram obtidas nas faixas de pH entre 7,0 e 9,0, o que indica que a catálise é favorecida nessa faixa de pH, uma vez que o pK_a do ligante imidazólico encontra-se em torno 8,3, desta forma favorecendo a espécie macrocíclica de cobre(II), contendo o imidazol como ligante ponte entre esses íons metálicos (Fig. 1). A 32^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

sensibilidade diminui em meios mais básicos pH > 10, este comportamento já era esperado, devido a quebra da ponte imidazolato pelo grupamento OH⁻, saturando a coordenação ao redor do cobre(II), dificultando à coordenação do H₂O₂ ao sítio ativo neste sistema. Além disso, variações significativas de sensibilidade também foram observadas durante as variações nas concentrações de íons Cl⁻, ocasionadas pelo preenchimento do sítio de coordenação e deslocamento do equilíbrio para formação da espécie dinuclear contendo pontes cloreto (Fig. 1).

Estudos comparativos com diferentes sais de cobre(II) foram realizados para comprovar a influência do ligante no processo de eletrocatalise na redução do H₂O₂. Os melhores resultados obtidos foram para o composto **1**, cujo valor de sensibilidade foi de 390 mA.cm² mol⁻¹ L em solução tampão pH 7,0. Uma breve análise comparativa dos valores de sensibilidade obtidos para as espécies tetranucleares derivados dos compostos **1** e **2** em solução fosfato pH 9,0, sugere que o arranjo molecular influencia na resposta do sensor (450 mA.cm² mol⁻¹ L). Isso pode ser explicado pelo fato da espécie tetranuclear favorecer o reconhecimento molecular do substrato, além disso, a distância entre os íons metálicos é favorecida, permitindo a coordenação e a transferência de dois elétrons ao H₂O₂.

Conclusões

O sensor amperométrico desenvolvido mostra-se bastante promissor na detecção de H₂O₂, mostrando boa sensibilidade quando comparado com outros sistemas integrados utilizando diferentes estruturas supramoleculares descritas na literatura. Os estudos realizados indicam que as espécies macrocíclicas são melhores eletrocatalisadores do que os compostos mononucleares de cobre(II). Além disso, variações no ligante ao redor do íon metálico acarretam em mudanças significativas na sensibilidade destas espécies frente à detecção de peróxido de hidrogênio.

Agradecimentos

UFABC e CNPq (Proc. nº. 555592/2006-5).

¹ Matos, I. O.; de Lima, D.; Dantoni, P.; Alves, W. A. In: 31^a. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008, EQ-036.