

Equilíbrio de Protonação em Eletrodos Quimicamente Modificados.

Tércio de F. Paulo* (PG), Joyce K. M. Nascimento (PG), Ticiano P. de Souza (IC), Izaura C. N. Diógenes (PQ). *terciofp@yahoo.com.br*

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Cx. Postal 12200, 60455-970, Fortaleza-CE, Brasil.

Palavras Chave: *pKa*, Monocamada automontada

Introdução

Propriedades como sensibilidade e seletividade de um eletrodo quimicamente modificado (EQM) são afetadas pelo grau de protonação da molécula modificadora. Como o equilíbrio ácido-base de uma dada espécie pode ser alterado após adsorção, a determinação do *pKa* da molécula adsorvida constitui-se em etapa fundamental para a aplicação de um dado EQM. O método proposto por Zhao e colaboradores¹, o mais simples para determinar o *pKa* de uma superfície modificada, envolve a aquisição de voltamogramas em soluções de diferentes valores de pH contendo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Este método, todavia, é adequado apenas para moléculas que contêm um único sítio de protonação. Neste trabalho, propõe-se uma modificação a fim de adequar o método de Zhao¹ à moléculas que possuem mais de um sítio de protonação. Procedeu-se, então, o estudo do efeito do pH nas moléculas de tionicotinamida (TNA), isotionicotinamida (iTNA), 5-(4-piridil)-1,3,4-oxadiazol-2-tiol (HPYT) e 4-mercaptopiridina (pyS) (Figura 1) adsorvidas sobre eletrodo policristalino de ouro.

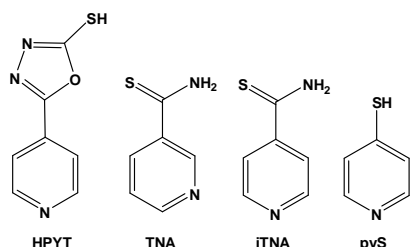


Figura 1. Estruturas planares das moléculas de HPYT, TNA, iTNA e pyS.

Resultados e Discussão

O método de Zhao¹ propõe a determinação do *pKa* através da relação entre pH e as correntes faradáicas obtidas quando a molécula modificadora encontra-se nas formas desprotonada e protonada. A modificação proposta neste trabalho baseia-se nas Equações 1 e 2:

$$pKa = pH - \log \left[\left(\frac{Q_{AH} - Q_{A^-}}{Q - Q_{A^-}} \right) - 1 \right] \quad (1)$$

$$Q = \left[\left(\frac{Q_{AH_2} - Q_{AH^-}}{10^{pKa1-pH} + 1} \right) + \left(\frac{Q_{AH^-} - Q_{A^{2-}}}{10^{pKa2-pH} + 1} \right) + Q_{A^{2-}} \right] \quad (2)$$

onde $Q_{A^{2-}}$ (Q_{A^-}), Q_{AH^-} e Q_{AH_2} (Q_{AH^-}) correspondem a carga do processo faradáico para a superfície completa e parcialmente desprotonada e protonada, respectivamente. De acordo com o método

proposto, é possível determinar mais de um valor de *pKa*. Adicionalmente, utiliza-se a carga como parâmetro de análise a fim de superar a dificuldade de determinação precisa da linha de base nos casos em que há efeito de passivação. A Tabela 1 apresenta os valores de *pKa* para as moléculas estudadas. Valores em solução encontram-se entre parênteses.

Tabela 1. Valores de *pKa* das moléculas de HPYT, pyS, TNA e iTNA após adsorção sobre ouro.

Espécie	HPYT	pyS	TNA	iTNA
<i>pKa</i> 1	4,2	7,5(1,4)	5,0(3,2)	4,5(3,8)
<i>pKa</i> 2	-	-	8,5	7,9(10,6)
<i>pKa</i> (Zhao)*	4,2	7,2	6,1	4,8

**pKa* de N piridínico.

Após adsorção, as moléculas de HPYT e pyS apresentaram apenas um valor de *pKa* ao passo que para as moléculas de TNA e iTNA dois valores foram determinados referindo-se, respectivamente, ao átomo de N piridínico (*pKa* 1) e ao grupo NH_2 (*pKa* 2). Comparativamente aos valores em solução, observou-se uma redução no valor do *pKa* atribuído ao grupo NH_2 . Por outro lado, a tendência contrária observada para o átomo de N piridínico é atribuída ao desfavorecimento do equilíbrio tautomérico após adsorção. Este equilíbrio introduz uma maior complexidade ao sistema. De acordo com a literatura², três valores de *pKa* são reportados para a molécula de pyS: 6,0 (calculado), 1,4 (experimental em solução) e 5,0 (experimental após adsorção – SERS). Os resultados obtidos neste trabalho indicam, ainda, um outro valor (7,5). Medidas de desorção redutiva realizadas após a determinação do *pKa* sugerem a decomposição da monocamada de pyS. Esta sugestão foi reforçada através da determinação do valor de *pKa* (6,8) para a monocamada formada por S^{2-} .

Conclusões

Os dados apresentados indicam que as alterações introduzidas ao método de Zhao são adequadas para a determinação de *pKa* em moléculas que contêm mais de um sítio de protonação, visto que, usando o modelo de Zhao, apenas um valor de *pKa* é obtido para as moléculas de TNA e iTNA.

Agradecimentos

Os autores agradecem a UFC e aos órgãos de fomento a pesquisa, FUNCAP, CAPES e CNPq.

¹ Zhao, J.; Luo, L.; Yang, X.; Wang, E. e Dong, S. *Electroanalysis* **1999**, *11*, 1108.

² Yu, H.-Z.; Xia, N. e Liu, Z.-F. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1354.