

**CONSTRUÇÃO, AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DE UM ELETRODO SELETIVO SENSÍVEL A SALICILATO**

Renato C. Pereira, Luiz M. Aleixo, Osvaldo E. S. Godinho e Graciliano de Oliveira Neto  
Instituto de Química – UNICAMP

Recebido em 13/10/89

**A salicylate ion-selective electrode based on the Aliquat-Salicylate complex, incorporated in a PVC membrane and mounted on a conductor glass is described. Electrode response is Nernstian in the concentration range of  $10^{-1}$ –  $10^{-4}$  M. Among the common ions, bromide, iodide and nitrate interfered. Procedures for the determination of commercial aspirin tablets show an average recovery of 89,4% of de nominal values, which compares favourably with results obtained by the Brazilian Pharmacopeia method.**

## I. INTRODUÇÃO

A técnica de construção de eletrodos seletivos desenvolvida por Moody e Thomas<sup>1</sup>, que utiliza membrana de PVC incluindo um material ativo, proporciona uma excelente alternativa ao emprego de “membrana líquida”. A eliminação da referência interna, como no caso dos microeletrodos desenvolvidos por Freiser e colaboradores<sup>2</sup>, facilitou e barateou ainda mais a construção desses sensores.

Com a evolução dos eletrodos ion-seletivos, dentro de sua curta história e desenvolvimento, vários eletrodos seletivos sensíveis a salicilato têm sido descritos, dada a importância de sua determinação<sup>2,5-11</sup>. Assim, completando estudos preliminares<sup>3,4</sup> na tentativa de se construir um eletrodo sensível a salicilato com melhor desempenho geral, com boa resposta nernstiana, durabilidade e baixo custo, comparado aos já descritos, construiu-se e avaliou-se um eletrodo seletivo sensível a salicilato com um suporte de vidro condutor.

Esse eletrodo baseia-se na deposição de uma membrana do material ativo sobre a superfície de um vidro condutor, sendo similar aos já descritos “coated-wire” (microeletrodos de fio recoberto)<sup>2</sup> e ao de suporte de resina condutora<sup>11</sup>, que permitem o estabelecimento de contato metálico interno com a membrana do material ativo, não sendo necessário o uso de um eletrodo de referência interno e solução interna.

## II. PARTE EXPERIMENTAL

### II.1 – Soluções e Equipamentos

Todas as soluções e reagentes utilizados foram de grau analítico.

Eletrodo de referência: utilizou-se um eletrodo de Ag/AgCl Ingold modelo G 4478, preenchido com solução de cloreto de potássio 3 M.

Eletrodo de vidro: utilizaram-se vidros de borossilicatos comuns, com depósitos de óxidos metálicos sobre uma das superfícies planas.

### II.2 – Preparação do Trocador Iônico

Utilizou-se o procedimento de Choi e Fung<sup>9</sup> na obtenção do trocador iônico. Preparou-se uma solução de Aliquat-336S (cloreto de tricaprilmetilamônio (Aldrich)) em dibutilftalato

10% (V/V) que foi juntada a 10,00 ml de solução aquosa de salicilato de sódio  $1,00 \times 10^{-1}$  M. Essa mistura final foi agitada por 15 minutos para completa conversão da forma de cloreto para salicilato. Após separação de fases, rejeitou-se a fase aquosa e a fase orgânica foi completamente secada com sulfato de sódio anidro, e o material ativo foi usado na construção das membranas.

### II.3 – Obtenção da Membrana e Construção do Eletrodo

Obteve-se a membrana conforme procedimento de Thomas e colaboradores<sup>1</sup>. A solução de salicilato de tricaprilmetilamônio em dibutilftalato (0,40 g) foi juntada a 0,12 g de PVC (cloreto de polivinila) em 2,0 ml de THF (tetraidrofurano) para completa dissolução.

Após homogeneização, a mistura final foi depositada sobre a superfície do vidro condutor e deixada à temperatura ambiente, para total evaporação do solvente e fixação da membrana.

### II.4 – Avaliação do Eletrodo

#### II.4.1 – Curva de Calibração

As curvas de calibração foram obtidas por adições sucessivas de pequenos volumes de solução padrão de salicilato de sódio 0,1 M ou 1 M (força iônica  $0,6 \text{ Mol.L}^{-1}$ , ajustada com sulfato de amônio), a um bequer contendo 31 ml de solução tampão borato pH 8,5.

Os incrementos de solução padrão de salicilato foram previamente calculados de maneira a se obterem pontos interdiários na faixa de concentração de  $1,00 \times 10^{-6}$  a  $1,00 \times 10^{-1}$  M.

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente ( $25 \pm 0,5$ )°C, mantendo-se agitação constante após cada adição de padrão e estabilização do potencial em  $\pm 0,1$  mV.

#### II.4.2 – Estudo da Interferência de Alguns Ânions Método das Soluções Misturadas<sup>13</sup>

A determinação do coeficiente de seletividade potenciométrico ( $K_{\text{SAL,B}}^{\text{POT}}$ )<sup>13</sup> frente a vários ânions interferentes foi feita por extrapolação, nas curvas de calibração, a partir de medidas de potencial de solução contendo uma quantidade fixa do íon interferente (B) em  $1,00 \times 10^{-3}$  M, na qual se adicionam pequenos incrementos da concentração conhecida do íon primário (salicilato).

#### II.4.3 – Aplicação Analítica

Após avaliação do eletrodo, foram feitas análises de amostras reais de aspirina, pelo método potenciométrico direto<sup>9</sup> e pelo método padrão<sup>14</sup>, para efeito de comparação.

Para as determinações, foram triturados cerca de 20 comprimidos para cada série de análise.

– Determinação potenciométrica direta de ácido acetilsalicílico:

Uma tomada de ensaio, equivalente a cerca de 500 mg de ácido acetilsalicílico, foi refluxada com 25,00 ml de NaOH 0,5000 M por uma hora. A solução foi filtrada e transferida para um balão de 250 ml e o volume completado com água destilada.

Uma alíquota (10,00 ml) desta solução foi neutralizada com ácido sulfúrico diluído, usando-se verde de bromocresol como indicador e diluída com água destilada para 100 ml; a 25,00 ml desta solução foram adicionados 3,00 ml de solução borax  $5,27 \times 10^{-2}$  M e 2,00 ml de solução de sulfato de amônio 2,0 M. A solução final foi agitada, mergulhando-se o conjunto de eletrodos indicador e referência, e a concentração de salicilato determinada como descrito acima.

### III. RESULTADOS E CONCLUSÕES

A membrana obtida apresenta grande plasticidade e resistência mecânica. Isto pode estar relacionado ao uso do dibutilftalato como solvente, que permite a mobilidade do trocador iônico devido a sua boa viscosidade e baixa constante dielétrica.

A conversão do cloreto em salicilato de tricaprilmetilamônio foi obtida após exaustivos experimentos, em que se variava o volume da solução aquosa de salicilato de sódio e da solução Aliquat-336S – dibutilftalato.

O vidro condutor, além de servir como suporte para a membrana, confere uma maior condutância ao conjunto de eletrodos (indicador + referência), diminuindo sensivelmente o tempo de resposta. Esta é praticamente instantânea, não excedendo a 15 segundos para as concentrações abaixo de  $10^{-3}$  M.

Pela tabela 1 pode-se constatar que as características analíticas mais importantes do eletrodo com suporte de vidro condutor, são semelhantes às de alguns tipos de eletrodos descritos na literatura, para análise de salicilato.

A vida útil do eletrodo foi de cerca de 6 meses, após 500 análises. Esta característica poderia ser explicada pela ausência de solução interna, que remove paulatinamente o material ativo da membrana. Além disso, a vida útil pode ser estendida por mais uma centena de análises, adicionando-se 1 – 2 gotas de dibutilftalato à superfície da membrana, no caso da inclinação (slope) do eletrodo tornar-se inferior a cerca de 50 mV.

Através das curvas de calibração observou-se que a resposta do eletrodo é nernstiana acima de  $2,50 \times 10^{-4}$  M, com inclinação de  $-55,8$  mV, por década de concentração e o limite de detecção é de  $1,00 \times 10^{-4}$  M para salicilato.

É importante salientar que a inclinação é de  $-58,0$  mV, na faixa de concentração de  $1,00 \times 10^{-3}$  a  $1,00 \times 10^{-1}$  M, justamente na região que abrange as amostras reais de aspirina.

A influência do pH na resposta do eletrodo, em diferentes concentrações de salicilato, também foi estudada. A melhor faixa de pH de trabalho está entre 7,0 e 9,5, tendo-se aproximadamente 100% em fons salicilato, optando-se por trabalhar em pH 8,50.

TABELA 1 - Comparação de alguns eletrodos seletivos sensíveis a salicilato.

TIPO DE ELETRODO	INCLINAÇÃO (SLOPE)	RESPOSTA LINEAR	LIMITE DE DETECÇÃO	DURABILIDADE
Vidro condutor	$-55,8$ mV	$10^{-1}$ a $10^{-4}$ M	$2,50 \times 10^{-4}$ m	500 medidas 6 meses
Coated Wire <sup>2</sup>	$-53,0$ mV	$10^{-1}$ a $10^{-3}$ M	$1,00 \times 10^{-3}$ M	3 semanas
Membrana de PVC <sup>9</sup>	$-56,0$ mV	$10^{-1}$ a $10^{-4}$ M	$2,00 \times 10^{-4}$ M	200 medidas
Membrana de PVC <sup>8</sup>	$-36,0$ mV	$10^{-1}$ a $10^{-4}$ M	$5,00 \times 10^{-4}$ M	não fornece
Membrana de PVC <sup>11</sup>	$-59,0$ mV	$10^{-1}$ a $10^{-3}$ M	$1,00 \times 10^{-3}$ M	não fornece
Membrana líquida <sup>6</sup>	$-58,0$ mV	$10^{-2}$ a $10^{-5}$ M	$1,00 \times 10^{-5}$ M	mínima
Membrana líquida <sup>7</sup>	$-59,0$ mV	$10^{-1}$ a $10^{-5}$ M	$2,00 \times 10^{-5}$ M	não fornece
Membrana líquida <sup>5</sup>	$-58,0$ mV	$10^{-1}$ a $10^{-3}$ M	$1,00 \times 10^{-3}$ M	não fornece

A tabela 2 apresenta os valores dos coeficientes de seletividade potenciométrico para vários ânions interferentes.

TABELA 2 - Coeficientes de seletividade para o eletrodo de salicilato a 25°C. A concentração do íon interferente (adicionado como sal sódico) foi de  $1,0 \times 10^{-3}$  M.

Ânio Interferente	Coefficiente de Seletividade
Acetato	$6,6 \times 10^{-2}$
Benzoato	$8,3 \times 10^{-2}$
Brometo	$1,1 \times 10^{-1}$
Carbonato	$5,6 \times 10^{-2}$
Cloreto	$6,3 \times 10^{-2}$
Iodeto	$2,3 \times 10^{-1}$
Nitrato	$9,1 \times 10^{-2}$
Sulfato	$7,1 \times 10^{-2}$

Os resultados mostraram que aqueles ânions pouco interferem em concentrações superiores a  $1,00 \times 10^{-3}$  M de salicilato; para faixas de concentrações inferiores a esta, íons iodeto, brometo e nitrato interferem significativamente.

As interferências de íons iodeto, brometo e nitrato podem ser correlacionadas ao equilíbrio de troca iônica que é estabelecido na interface membrana/solução, proporcionado pelo uso do método das soluções misturada.

TABELA 3 - Determinação potenciométrica direta de ácido acetilsalicílico em comprimidos farmacêuticos (valor nominal de 0,500 g).

AMOSTRA	Massa de Ácido Acetilsalicílico Encontrada	
	POTENCIOMETRIA DIRETA	MÉTODO F.B.14
1	0,446 g	0,440 g
2	0,446 g	0,438 g
3	0,450 g	0,437 g
4	0,447 g	0,438 g
MÉDIA	0,447 g	0,438 g
S	0,0019 g	0,0017 g
%	89,4	87,6

Os resultados obtidos na aplicação analítica do eletrodo pelo método potenciométrico direto e pelo método oficial<sup>14</sup>

(hidrólise com NaOH e titulação do excesso com  $H_2SO_4$ ) são mostrados na tabela 3.

O método potenciométrico direto apresentou resultados ligeiramente superiores. As estimativas dos desvios padrões são semelhantes, indicando precisão comparáveis.

Na potenciometria direta o produto hidrolisado, salicilato, é determinado diretamente, mergulhando-se o eletrodo, o que torna o procedimento mais simples, quando se considera um grande número de amostras.

Os teores encontrados para o ácido acetilsalicílico, nas amostras comerciais farmacêuticas, pelos dois métodos, estão abaixo do que o recomendado (95,0%<sup>14</sup>). Como a concordância entre os resultados foi muito boa, é provável que não houve eficiente controle de qualidade por parte do fabricante.

É interessante notar, ainda, que resultados semelhantes foram encontrados também por Fung<sup>9</sup>, analisando comprimidos do mesmo medicamento, mas de outra marca.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, à CAPES e à FAPESP, pelas bolsas e suporte financeiro recebidos.

## REFERÊNCIAS

- Craggs, A.; Moody, C. J.; Thomas, J. D. R.; *J. Chem. Ed.*, (1974) 51, 541.
- James, H.; Carmack, G.; Freiser, H.; *Anal. Chem.*, (1972) 44, 856.
- Pereira, R. C.; Oliveira Neto, G.; Godinho, O. E. S. e Aleixo, L. M.; Anais da 39ª Reunião Anual da SPBC, Brasília (1987), p. 362.
- Pereira, R. C.; Oliveira Neto, G.; Anais do 4º ENQA (1987), p. B14.
- Haynes, W. M.; Wagenknecht, J. H.; *Anal. Lett.*, (1971) 4, 491.
- Hadjiioannou, T. P.; Cristzapis, P. C.; *Anal. Chim. Acta*, (1981) 126, 51.
- Papazoglou, A. M.; Diamandis, E. D.; Hadjiioannou, T. P.; *Anal. Chim. Acta*, (1984) 159, 393.
- Chan, W. H.; Suowg, M.; Yipe, C. W.; *J. Chem. Ed.*, (1986) 63, 915.
- Choi, K. K.; Fung, K. W.; *Anal. Chim. Acta*, (1982) 138, 385.
- Rahni, M. A. N.; Guilbault, G. G.; Oliveira Neto, G.; *Anal. Chim. Acta*, (1986) 181, 219.
- Ishibashi, N.; Jyo, A.; Matsumoto, K.; *Chem. Lett.*, (1973) 1297.
- Lima, J. L. F. C.; Machado, A. A. S. C.; *Rev. Port. Quím.*, (1979) 21, 153.
- Bailey, P. L.; "Analysis with Ion-selective Electrodes", Heyden, London, (1980) p. 46.
- Cunha, F. A. (ed); "Farmacopéia Brasileira", 3ª ed., Org. Andrei Ed. Ltda., S. Paulo, (1977) p. 76.