



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL
CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Rua vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG



JULIANADA SILVA ARAÚJO

**SENSOR ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DA β -LAPACHONA,
DERIVADO DO LAPACHOL.**

ITUIUTABA
2018

JULIANA DA SILVA ARAÚJO

**SENSOR ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DA β -LAPACHONA,
DERIVADO DO LAPACHOL.**

Monografia apresentada ao
Curso de Química do Instituto
de Ciências Exatas e Naturais
do Pontal da Universidade
Federal de Uberlândia como
parte dos requisitos
necessários para a conclusão
do curso de bacharelado em
química.

Orientador: Prof. Dr. Luís
Rogério Dinelli

**ITUIUTABA
2018**

**SENSOR ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO DA β -LAPACHONA,
DERIVADO DO LAPACHOL.**

Monografia apresentada ao Curso de Química da Faculdade de Ciências Integradas do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários para a conclusão do curso de bacharelado em química.

Ituiutaba, 14 de dezembro de 2018

COMISSÃO AVALIADORA:

Prof. Dr. André Luiz Bogado

Prof. Dr. Daniel Araujo Gonçalves

Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli (Orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais Antônio e Marilza e, ao meu irmão Thiago.

Obrigada por toda a paciência, apoio e amor dedicados a mim.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer primeiramente a Deus, que iluminou meu caminho e me deu forças para superar todas as dificuldades.

Aos meus pais e irmão, por todo o incentivo, paciência, apoio e amor incondicional.

Aos meus amigos, Leonardo, Carlos Eduardo, Ricardo, Lorena, Nicandro, Filipe, Marcos entre outros; por todo o carinho, companheirismo e incentivos. Sou muito grata pela amizade de vocês.

À Luana e Rebecca, por me ajudarem, sem vocês eu não teria conseguido.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli, pela oportunidade, paciência e pelos ensinamentos compartilhados.

Aos membros da banca, Prof. Dr. André Luiz Bogado e Prof. Dr. Daniel Araujo Gonçalves, por aceitarem este convite.

Ao curso de Química, que me proporcionou conhecer pessoas incríveis e aos meus professores, por todos os conhecimentos proporcionados durante meus anos de formação.

E a todas as pessoas, que me ajudaram direta ou indiretamente, palavras não conseguem expressar o tamanho da minha gratidão, muito obrigada.

RESUMO

Este trabalho apresenta uma proposta para o desenvolvimento de um sensor eletroquímico, formado por um eletrodo de carbono vítreo modificado com uma porfirina supramolecular, a $\{MnTPyP[RuCl_3(dppb)]_4\}^+$. Os precursores utilizados para a síntese da porfirina supramolecular foram: o *aqua* complexo periférico *mer*- $[RuCl_3(dppb)(H_2O)]$ e a porfirina metalada $[Mn-TPyP]^+$ na proporção de 4 para 1, respectivamente. Todos os complexos foram sintetizados utilizando procedimentos já conhecidos na literatura. O eletrodo modificado contendo a porfirina supramolecular foi obtido por um processo de eletropolimerização na superfície do eletrodo de carbono vítreo utilizando a técnica de voltametria cíclica. Tal eletrodo modificado foi então aplicado como sensor voltamétrico, para identificação e quantificação da β -lapachona. Foi obtido um limite de detecção (LD) de $22,8 \mu mol L^{-1}$ e limite de quantificação (LQ) de $76,1 \mu mol L^{-1}$ quando utilizado a voltametria cíclica e valores de LD e LQ de $77,3 \mu mol L^{-1}$ e $257,8 \mu mol L^{-1}$, respectivamente, quando utilizado a técnica de voltametria de onda quadrada.

Palavras-chave: eletropolimerização, porfirina supramolecular, β -lapachona.

ABSTRACT

This work presents a proposal for an electrochemical sensor, formed by a glassy carbon electrode modified with a supramolecular porphyrin, the $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$. The precursors used for the supramolecular porphyrin synthesis were: the peripheral aqua complex *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ and the metalated porphyrin $[\text{Mn-TPyP}]^+$ in the ratio of 4 to 1, respectively. All complexes were synthesized using procedures known in the literature. The modified electrode containing the supramolecular porphyrin was obtained by an electropolymerization process on the vitreous carbon electrode's surface using the cyclic voltammetry technique. This modified electrode was then applied as a voltammetric sensor for the identification and quantification of β -lapachone, obtaining a detection limit (LD) of $22,8 \mu\text{molL}^{-1}$ and a quantification limit (LQ) of $76,1 \mu\text{molL}^{-1}$ when cyclic voltammetry was used and values of LD and LQ of $77,3 \mu\text{molL}^{-1}$ and $257,8 \mu\text{molL}^{-1}$, respectively, when using the square-wave voltammetry technique.

Keywords: electropolymerization, supramolecular porphyrin, β -lapachone.

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

TPyP	5,10,15,20-tetrapiridilporfirina
UV/vis	Espectroscopia de absorção na região do UltraVioleta e do visível
ECVM	Eletrodo de Carbono vítreo modificado
ECVM-PS	Eletrodo de Carbono Vítreo Modificado com Porfirina Supramolecular
TCLM	Transferência de carga Ligante-Metal
HTBA	Hexafluorofosfato de Tratrabutílamônio
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura da TPyP (5, 10, 15, 20-tetrapiridilporfirina).....	2
Figura 2 - Estrutura molecular da β -lapachona.....	4
Figura 3 – Síntese da β -lapachona a partir do lapachol por catálise ácida	9
Figura 4 – Espectro de absorção na região UV-vis da porfirina TPyP ($1,04 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) em diclorometano.	11
Figura 5 - Espectro de absorção na região UV-vis da $[\text{Mn-TPyP}]^+$ ($1,044 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) em diclorometano.....	12
Figura 6 - Estrutura proposta para $[\text{Mn-TPyP}]^+$	14
Figura 7 – Espectro de absorção na região UV-vis do complexo $\text{mer-}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ a $5 \times 10^{-5} \text{ molL}^{-1}$) em diclorometano.	15
Figura 8 - Espetro de absorção na região do ultravioleta e visível da $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$ $1 \times 10^{-6} \text{ molL}^{-1}$ em diclorometano.....	16
Figura 9 - Estrutura proposta para a porfirina supramolecular $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$	17
Figura 10 – Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de HTBA para a obtenção do filme polimérico no eletrodo de carbono vítreo.	18
Figura 11 – Mecanismo proposto por Dinelli para a eletropolimerização da porfirina na superfície do eletrodo de carbono vítreo.	19
Figura 12 – Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão ácido acético/acetato ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) comparando-se o ECVM-PS e o ECV para a determinação da β -lapachona (concentração $0,1 \text{ molL}^{-1}$). Velocidade de varredura : 100 mV.s^{-1}	20
Figura 13 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir de uma solução de tampão de acetato de sódio em diferentes concentrações de β -lapachona. a ($192,3 \mu\text{molL}^{-1}$), b ($370,4 \mu\text{molL}^{-1}$), c ($535,7 \mu\text{molL}^{-1}$), d ($689,7 \mu\text{molL}^{-1}$), e ($833,3 \mu\text{molL}^{-1}$), f ($967,7 \mu\text{molL}^{-1}$), g ($1093,8 \mu\text{molL}^{-1}$), h ($1323,5 \mu\text{molL}^{-1}$), i ($1527,8 \mu\text{molL}^{-1}$), j ($1710,5 \mu\text{molL}^{-1}$). Velocidade de Varredura /; 100 mV.s^{-1}	21
Figura 14 – Curva analítica para a β -lapachona utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com porfirina supramolecular (ECVM-PS) na voltametria cíclica.	21
Figura 15 – Voltamogramas de onda quadrada de soluções de β -lapachona $49,5 - 575,2 \mu\text{molL}^{-1}$ em tampão acetato de sódio/ ácido acético $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,75$)	23

Figura 16 – Curva analítica para a β -lapachona utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com porfirina supramolecular (ECVM-PS) na técnica de voltametria de onda quadrada.....	24
Figura 17 - Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão acetato de sódio/ ácido acético ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) em diferentes valores de pH contendo β -lapachona (5×10^{-5}).	25
Figura 18 - Gráfico referente à Figura 17 de Potencial vs. pH	26
Figura 19 - Gráfico da dependência da I_{pa} vs. pH referente a Figura 18, para a determinação de β -lapachona utilizando-se o eletrodo modificado com a porfirina supramolecular.	26
Figura 20 - Gráficos das correntes de pico catódicas (I_{PC}) em função da $v^{1/2}$	28
Figura 21 - Voltamogramas cíclicos (10 repetições) registrados em solução tampão acetado de sódio / ácido contendo $1,1 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ de β -lapachona acético para o teste de repetibilidade.....	29

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Supramoléculas	1
1.2	Porfirinas.....	2
1.3	Eletrodos quimicamente modificados	3
1.4	Eletropolimerização.....	3
1.5	β -lapachona	4
2	OBJETIVOS.....	6
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	7
3.1	Preparo de soluções	7
3.2	Equipamentos e técnicas instrumentais	7
3.2.1	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível	7
3.2.2	Voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada.....	7
3.3	Síntese dos complexos.....	7
3.3.1	Síntese da metalação da manganês porfirina ($[\text{Mn-TPyP}]^+$) (1)	7
3.3.2	Síntese do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (2)	8
3.3.3	Síntese da porfirina supramolecular $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$ (3)	8
3.3.4	Obtenção da β -lapachona	8
3.4	Preparação do eletrodo modificado com a porfirina supramolecular	9
3.5	Quantificação da β -lapachona	9
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	10
4.1	Caracterização das porfirinas e do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}]$ pelo método de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis).	10
4.1.1	Caracterização da TPyP (5, 10, 15, 20-tetrapiridilporfirina)	10
4.1.2	Caracterização da porfirina metalada $[\text{Mn-TPyP}]^+$ (1).....	12
4.1.3	Caracterização do complexo <i>mer</i> - $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (2)	14
4.1.4	Caracterização da porfirina supramolecular $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$	15

4.2	Eletropolimerização da porfirina supramolecular no eletrodo de carbono vítreo	17
4.3	Comportamento eletroquímico do analito	19
4.3.1	Comportamento eletroquímico da β -Lapachona por voltametria cíclica.	19
4.4	Quantificação da β -lapachona utilizando o ECVm-PS	20
4.4.1	Quantificação da β -lapachona	22
4.4.2.....	Comportamento eletroquímico da β -Lapachona por voltametria de onda quadrada	22
4.5	Efeito do pH no comportamento eletroquímico da β -lapachona	24
4.6	Teste de efeito de memória	27
4.7	Efeito da velocidade de varredura na determinação da β -lapachona	27
4.8	Estudo da repetibilidade	28
5	CONCLUSÃO	29
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	30

1 INTRODUÇÃO

1.1 Supramoléculas

Inicialmente, chamou-se de química supramolecular a química dos “arranjos moleculares e das ligações intermoleculares” onde as espécies formadas podem ser de grande complexidade e possuir duas ou mais espécies que são mantidas acopladas por forças intermoleculares. A constituição destas estruturas supramoleculares acontece de modo espontâneo e automontagem (*self assembly*) de várias espécies moleculares através de interações intermoleculares não covalentes, resultando em estruturas complexas bem organizadas e em que se mantêm as identidades das espécies de partida,^{1,2} agregando-se novas propriedades. Seguindo esse raciocínio, podem-se englobar espécies em que em seus processos envolvam ligações de hidrogênio, ligações metal-ligante, eletrostáticas, interações do tipo π - π dentre outras, onde estes sistemas resultantes podem ser capazes de desenvolver certas funções, como reconhecimento molecular, transporte de elétrons, transformação, sinalização e etc.^{1,3}

Dentre as funções que essas espécies supramoleculares podem executar, muitos exemplos podem ser encontrados no sistema biológico onde ocorrem transformações muito efetivas e seletivas.³ Graças a essa versatilidade de características dos sistemas supramoleculares aliadas às características favoráveis dos compostos de coordenação, das quais se podem destacar a ocorrência de diferentes geometrias e números de coordenação, a química supramolecular vem adentrando cada vez mais no campo da química de coordenação, possibilitando a capacidade de projetar supermoléculas, onde os complexos metálicos podem ser utilizados como componentes ativos da supermolécula.^{1,4,5} A composição destes complexos supramoleculares, em sua maioria, são de ligantes quelatos e macrocíclicos que proporcionam uma melhoria na estabilidade a estes sistemas formados, permitindo o controle da geometria resultante.³ Existem exemplos em que estes compostos podem sofrer movimentos moleculares eletroquimicamente induzidos, onde estes tornaram-se úteis como componentes dos dispositivos a nível molecular.¹

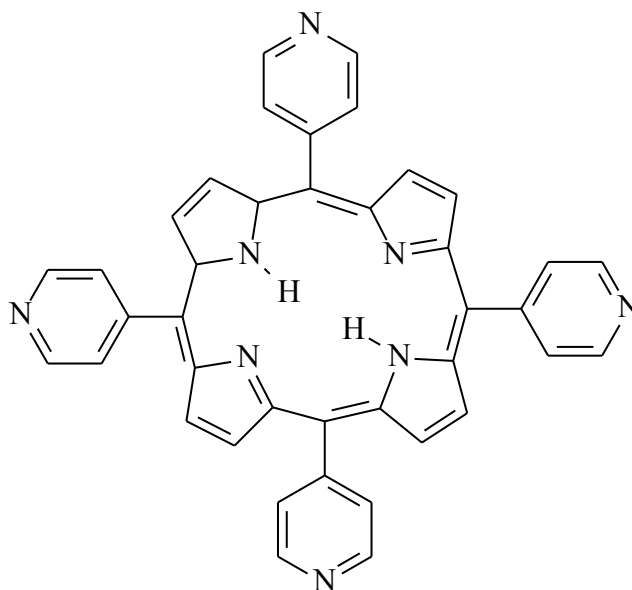
1.2 Porfirinas

Do grego “porphura”, o termo porfirina é uma característica da cor púrpura, a qual descreve uma das características mais marcantes dos compostos obtidos a partir de precursores porfirínicos,⁶ justificando assim os valores de absortividade relativamente altos.

As porfirinas desenvolvem importantes papéis na natureza, especialmente por sua emissão, transferência de carga, propriedades complexantes por possuir em sua estrutura característica, anéis com duplas ligações conjugadas⁷ que podem desenvolver papéis importantes no metabolismo dos seres vivos.

A porfirina TPyP (5, 10, 15, 20-tetrapiridilporfirina), a qual foi utilizada neste trabalho, está apresentada na Figura 1.

Figura 1 - Estrutura da TPyP (5, 10, 15, 20-tetrapiridilporfirina).



Fonte:DINELLI, L.R.²⁷

Porfirinas quando não possuem um metal de transição no centro da molécula ligado aos nitrogênios do macrociclo principal, são chamadas base-livres, e quando possuem um metal ocupando a posição central, são designadas metaloporfirinas.

Porfirinas quando metaladas podem ser capazes de modificar drasticamente a simetria, podendo ainda acrescentar propriedades catalíticas, mantendo a estabilidade da porfirina.^{7,8} Pode-se agregar as estruturas dessas porfirinas, íons metálicos aos nitrogênios piridínicos,⁷ mudando características espectroscópicas e eletroquímicas^{1,7},

que quando combinadas a eletrodos, podem desenvolver papéis de reconhecimento molecular, que é o foco deste trabalho.

1.3 Eletrodos quimicamente modificados

O termo ‘eletrodo quimicamente modificado’ foi utilizado primeiramente por MOSES *et. al*⁹ em meados de 1975, onde referia-se a compostos quimicamente ativos e selecionados, fixadas nas superfícies de eletrodos, criando-se assim um sistema capaz de interagir quimicamente com meios reacionais¹⁰ afim de desenvolver várias tarefas como sensores eletroquímicos.

Um importante fator que deve ser levado em consideração para modificar um eletrodo quimicamente é a seleção do material que compõe o eletrodo base, que devem possuir características eletroquímicas conhecidas e convenientes.

Existem vários compostos que podem ser usados como substrato e, dentre os mais conhecidos, destacam-se os de carbono vítreo, platina, pasta e fibras de carbono¹⁰ os quais possuem características marcantes como alta sensibilidade, estabilidade térmica e condutividade elétrica.^{3, 10}

Atualmente, existem várias técnicas aplicadas para a modificação de eletrodos que se desenvolveram grandemente graças a trabalhos pioneiros^{11, 12, 13} publicados com ênfase neste assunto. Dentre as várias técnicas, as mais conhecidas são a de adsorção^{14, 15} ligação covalente e eletropolimerização, onde o último é classificado como um dos melhores métodos por sua capacidade de produzir filmes reproduzíveis e de fácil obtenção.¹⁰

1.4 Eletropolimerização

Várias técnicas podem ser empregadas para a modificação de eletrodos tais como “spin-casting”¹⁶, “Langmuir-Blodgett”¹⁷ e “Layer-by-Layer casting”¹⁸ e por eletropolimerização.^{19,20}

Como já mencionado anteriormente, a técnica de eletropolimerização tem se mostrado bastante eficiente, sendo este um dos fatores que levam optar por esta técnica para a modificação de eletrodos. O controle do crescimento do filme polimérico, que se resume a quantidade de material depositado na superfície do eletrodo (camadas), pode ser obtido ao controlar-se o total decarga durante o processo de polimerização. A

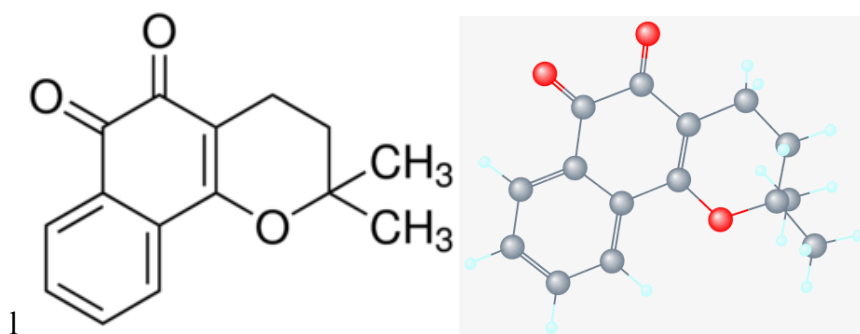
quantidade de camadas influencia diretamente na resposta do eletrodo modificado, ampliando-se ou reduzindo-se a resposta eletroquímica do mesmo.

Utilizada neste trabalho, a porfirina supramolecular possui como uma de suas vantagens principais a formação de filmes na superfície do eletrodo através da técnica de eletropolimerização por voltametria cíclica, possibilitando a capacidade de controlar a quantidade de material depositado na superfície do eletrodo (espessura do filme) pelo controle decamadas.³⁷

1.5 β -lapachona

Conhecida quimicamente como 3, 4-dihidro-2,2-dimetil-2H-naftol [1,2-b]pirano-5,6-diano, com fórmula molecular $C_{15}H_{14}O_3$, a β -lapachona é uma ortonaftoquina com um grande potencial terapêutico, a qual é encontrada na natureza, isolada minoritariamente do ipê roxo (*Tabebuia avellanedae*), nativa das Américas Central e do Sul.^{16,17}

Figura 2 - Estrutura molecular da β -lapachona



Fonte: autor

Fonte: PubChem

Principalmente por apresentar-se um eficaz antineoplásico *in vitro* para diferentes tipos de células malignas humanas como, por exemplo: cânceres de pulmão, mama, colo-retal, próstata, melanoma e leucemia,^{18,19} a β -lapachona vêm sendo vastamente estudada.

No Brasil, as estimativas para o ano de 2018 apontam a ocorrência de aproximadamente 634,880 novos casos de câncer, sendo os casos mais alarmantes os cânceres de próstata, mama feminina, cólon e reto, colo do útero e pele²⁰, e visando este cenário que tende a piorar ao decorrer dos anos, torna-se evidente o quão necessário é aprimorar e investir ainda mais em estudos que visam não só tratar os casos avançados

de câncer, mas também trabalhar com ações de detecção precoce e prevenção desta doença com compostos já firmados dentro da química e medicina, como a β -lapachona.

Apesar de seus ótimos resultados farmacológicos comprovados, a β -lapachona possui propriedades físico-químicas que dificultam sua biodisponibilidade, como sua baixa solubilidade em fluidos aquosos, o que é um empecilho para a incorporação em farmacêuticos orais ²¹, e por isto estudos exploram a reatividade das carbonilas desta estrutura e/ou reações que envolvam as duas carbonilas formando outro anel.²²

2 OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo sintetizar a $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$, utilizando como precursores a TPyP, $[\text{Mn-TPyP}]^+$ e o complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$. Posteriormente, construir um eletrodo modificado com a porfírina supramolecular através do método de eletropolimerização, utilizando um eletrodo de carbono vítreo e aplicar este como sensor eletroquímico para determinação da β -lapachona, que é uma quinona amplamente utilizada em estudos e testes clínicos para tratamentos de câncer.

3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.1 Preparo de soluções

Para a construção do eletrodo modificado com a porfirina, utilizou-se como eletrólito de suporte, uma solução de HTBA ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) preparada em diclorometano.

A solução da β -lapachona de concentração $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada em uma solução tampão acetato de sódio/ ácido acético.

Todos os testes com a β -lapachona foram realizados em uma solução tampão de acetato de sódio / ácido acético ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com pH ajustado com soluções de NaOH e HCl (1 mol L^{-1})

3.2 Equipamentos e técnicas instrumentais

3.2.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e visível (UV/vis) foram obtidos através de um espectrofotômetro da Perkin Elmer[®] Lambda 25. As medidas foram realizadas em cubetas de quartzo com caminho ótico de 10,00 nm.

3.2.2 Voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada

Os voltamogramas foram obtidos através de um potenciostato/galvanostato Autolab modelo μ Autolab III acoplado a um microcomputador gerenciado pelo software GPES versão 4.9. As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando um sistema de três eletrodos constituídos por um eletrodo de trabalho (carbono vítreo) ou um eletrodo de carbono vítreo modificado com porfirina supramolecular, eletrodo de referência (Ag/AgCl) em solução saturada de KCl e contra-eletrodo (platina), imersos em uma célula eletroquímica de 30 mL. Os parâmetros eletroquímicos utilizados para o estudo de determinação da β -lapachona foram no intervalo de potencial: -0,4 a 1,0 V com velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

3.3 Síntese dos complexos

3.3.1 Síntese da metalação da manganês porfirina ($[\text{Mn-TPyP}]^+$) (1)

Para promover a metalação da porfirina base livre, realizou-se o seguinte procedimento: dissolveu-se em um balão de fundo redondo de 125 mL, 0,150 g ($2,43 \times 10^{-4} \text{ mol}$) da TPyP adquirida da Aldrich em 25 mL de ácido acético glacial, em

seguida adicionaram-se lentamente 0,149 g ($6,08 \times 10^{-4}$ mol) de acetato de manganês. A solução foi refluxada por aproximadamente 6 horas. Posteriormente precipitou-se o composto com uma solução de acetato de sódio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$). Por fim, o solvente foi rotoevaporado e o sólido resultante foi lavado com água ultra-pura gelada. A reação foi acompanhada espectrofotometricamente pela técnica UV-*vis*. A massa obtida foi de 0,0685 g e o rendimento obtido foi de 62%.

3.3.2 Síntese do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] (2)²³

Em um tubo de Schlenk, dissolveram-se 1,144 g do complexo [Ru₂Cl₄(dppb)₃] em aproximadamente 20 mL de etanol e borbulhou-se gás cloro gerado a partir da reação de ácido clorídrico com permanganato de potássio, observou-se o processo da reação pela mudança de cor da solução que passou de verde para vermelho intenso. Posteriormente a solução foi filtrada e lavada com éter etílico. Posteriormente o sólido obtido foi seco à vácuo.

3.3.3 Síntese da porfirina supramolecular {MnTPyP[RuCl₃(dppb)]₄}⁺ (3)

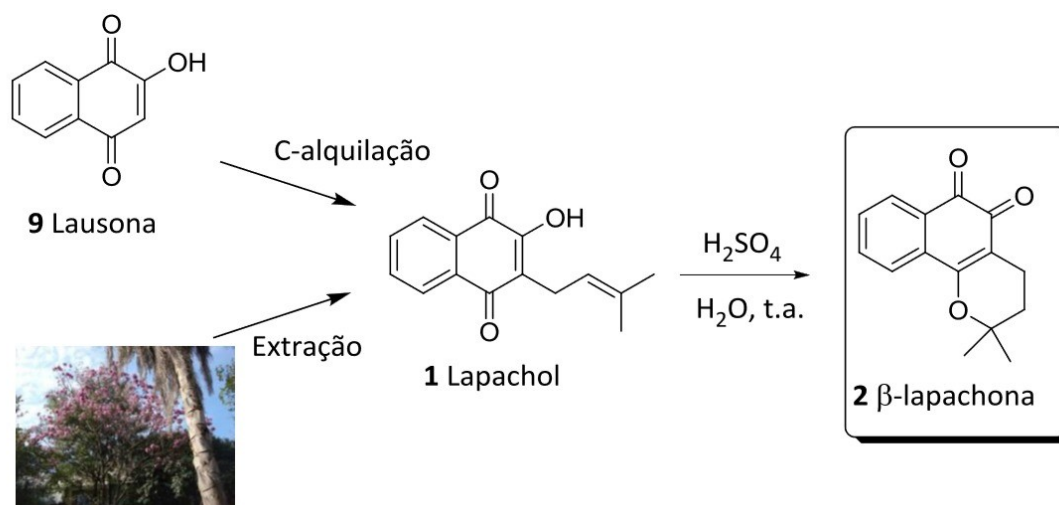
A porfirina supramolecular foi sintetizada utilizando-se 1 equivalente do complexo [Mn-TPyP]⁺ para 4,1 mol do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)]. Em um balão de fundo redondo adicionam-se 0,015 g da [Mn-TPyP]⁺ e solubilizou-a com 3 mL de DMF. Preparou-se uma solução com 10 mL de diclorometano e 1 mL de metanol em uma proveta (20 mL) posteriormente adicionou-se essa solução ao balão contendo a porfirina. Em seguida, adicionou-se 0,0493 g do complexo (2), a reação ficou sob agitação por 4 horas. Terminada a reação, rotoevaporou-se metade do solvente, a solução resultante foi precipitada e lavada com éter etílico. O rendimento da reação foi de 82%, obtendo uma massa final de 0,0585 g.

3.3.4 Obtenção da β-lapachona

A β-lapachona foi obtida por catálise ácida a partir do lapachol, utilizando o procedimento descrito por Hooker,²² como ilustrado na figura 3.

O lapachol utilizado foi cedido pelo Prof. Dr. Antônio Carlos Ferreira Batista (Flash), cuja procedência, de experimentos de extração e obtenção realizados nas aulas de Química Orgânica Experimental do curso de química na Universidade Federal de Uberlândia *campus* Pontal.

Figura 3—Síntese da β -lapachona a partir do lapachol por catálise ácida



Fonte: FERREIRA, S.B²²*et.al*

3.4 Preparação do eletrodo modificado com a porfirina supramolecular

Inicialmente realizou-se a limpeza do ECV através de polimento utilizando uma suspensão de alumina ($0,03\ \mu\text{m}$). Posteriormente realizou-se a modificação do eletrodo utilizando a técnica de eletropolimerização através do seguinte procedimento: utilizou-se como eletrólito de suporte uma solução de HTBA ($0,1\ \text{mol L}^{-1}$) em diclorometano. Adicionou-se 5 mL dessa solução em uma célula eletroquímica de 10 mL, em seguida foi adicionada uma ponta de espátula da porfirina supramolecular $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$. Por voltametria cíclica aplicou-se um potencial na faixa de $-0,4$ à $1,0\ \text{V vs. Ag/AgCl}_{(\text{s})}$, em velocidade de varredura de $100\ \text{mV s}^{-1}$, o filme polimérico foi formado na superfície do eletrodo de carbono vítreo através da realização de 4 ciclos voltamétricos. Após a eletropolimerização, o eletrodo modificado foi lavado com metanol para retirar o excesso de eletrólito, e logo após o filme polimérico foi estabilizado realizando 50 ciclos voltamétricos em solução de acetato de sódio em $\text{pH} = 9$.

3.5 Quantificação da β -lapachona

Para quantificação da β -lapachona, utilizou-se a técnica de voltametria cíclica. Para isso, utilizou-se de uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos em um compartimento de 30 mL. Os eletrodos empregados nessa determinação foram:

ECVM como eletrodo de trabalho, platina como contra eletrodo e Ag/AgCl_(s) como eletrodo de referência.

As soluções estoque da β -lapachona foram preparadas em uma concentração de 0,01 mol L⁻¹ utilizando água ultra-pura. Em todos os estudos realizados, foram adicionadas 20 mL da solução tampão acetato de sódio e ácido acético. Para a construção das curvas analíticas foram realizadas adições sucessivas das soluções estoque de β -lapachona. Em seguida construíram-se gráficos (voltamogramas) de concentração *versus* corrente anódica de pico.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

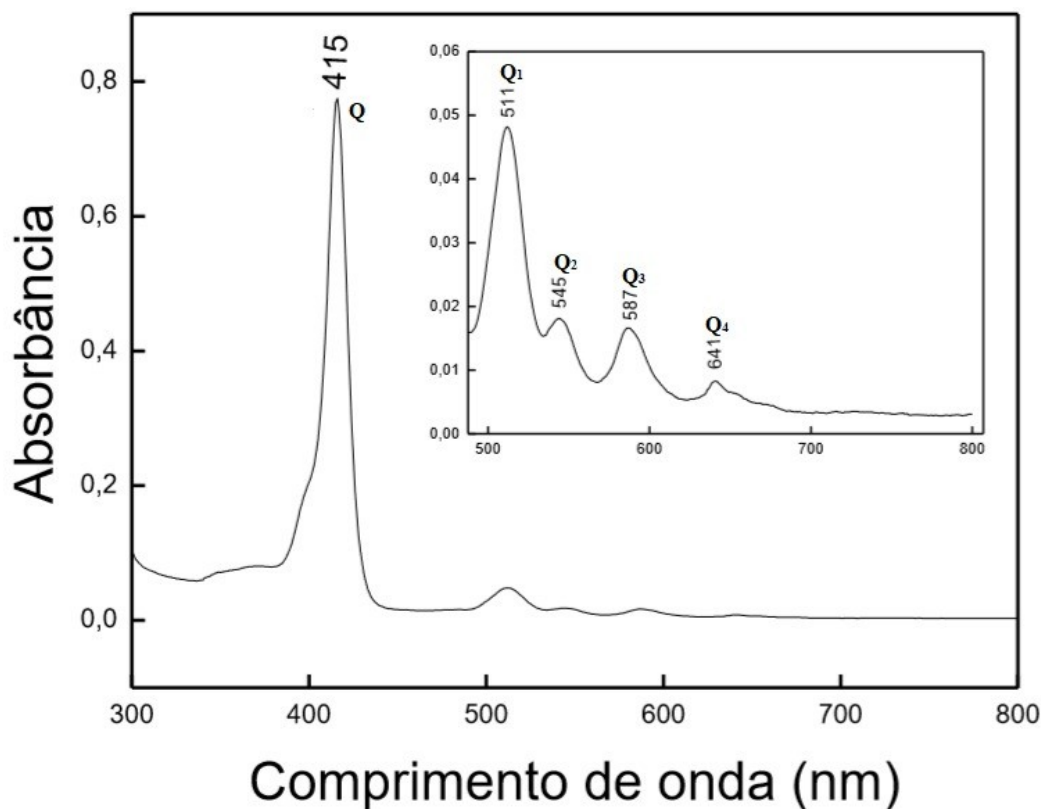
4.1 Caracterização das porfirinas e do complexo *mer*-[RuCl₃ (dppb)(H₂O)] pelo método de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-vis).

As porfirinas e complexos sintetizados neste trabalho foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível. As técnicas espectroscópicas são muito importantes na caracterização das porfirinas, pois estas apresentam bandas características, que quando realizadas com concentrações conhecidas, possibilitam determinar os coeficientes de absorvidade molares (ϵ), permitindo assim estudar os tipos de transições dos compostos com segurança.

4.1.1 Caracterização da TPyP (5, 10, 15, 20-tetrapiridilporfirina)

Preparou-se uma solução desta porfirina, também conhecida como (5, 10, 15, 20-tetrapiridilporfirina) em diclorometano a 1x10⁻⁵ mol L⁻¹. Observando-se o espectro apresentado na figura 4, nota-se uma alta banda de absorção (Soret(Q)) em 415 nm e outras quatro bandas de absorção com menor intensidade (Q₁, Q₂, Q₃ e Q₄). Essas absorções são decorrentes das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos elétrons presentes nos anéis da porfirina. A figura 3 apresenta o espectro de absorção na região do ultravioleta e visível da porfirina TPyP.

Figura 4 – Espectro de absorção na região UV-vis da porfirina TPyP ($1,04 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em diclorometano.



As bandas Q_1 , Q_2 , Q_3 e Q_4 foram observadas em 511 nm, 545 nm, 587 nm e 641 nm, respectivamente. Os valores de coeficiente de absorvidade molar (ϵ) foram determinados através da equação de Lambert-Beer mostrada na equação (1).

$$A = \epsilon \cdot b \cdot c \quad \text{Equação 1}$$

Nesta equação, A representa a absorbância, ϵ é a absorvidade molar, b é o caminho óptico do meio absorvente, definido como 1 cm, e c é a concentração da solução. Os valores de ϵ determinados através da equação 1 são apresentados na tabela 1.

Tabela 1 - Valores de ϵ para as bandas Q, Q₁, Q₂, Q₃ e Q₄ da TPyP com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

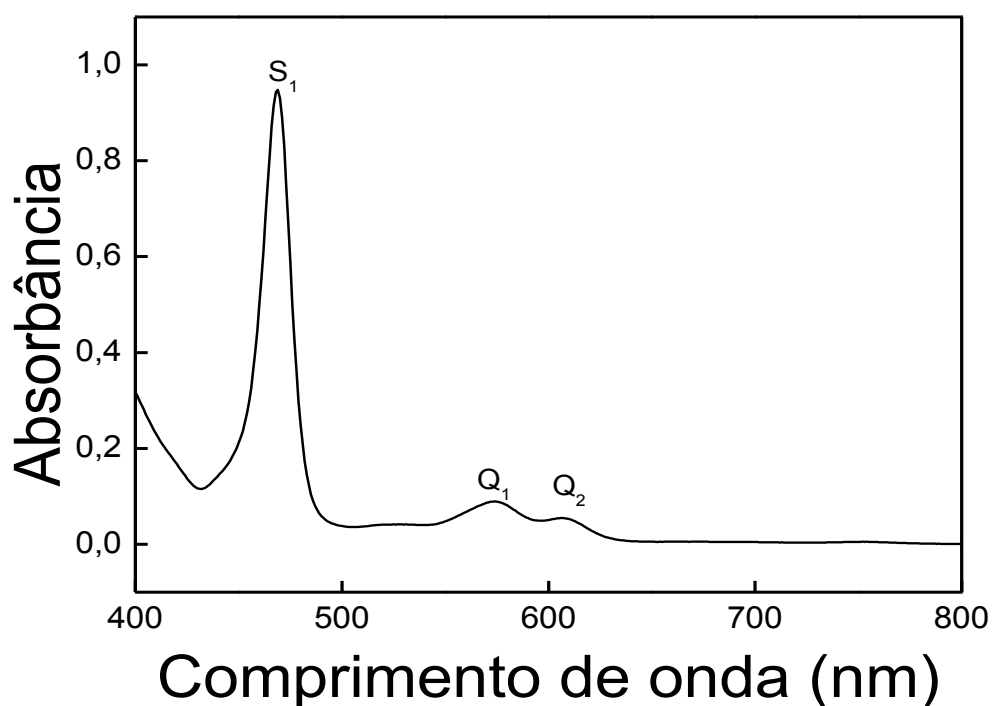
Bandas	Log (ϵ)	ϵ
Q (Soret – 415 nm)	4,892	$7,798 \times 10^4$
Q ₁ (511 nm)	3,699	$5,000 \times 10^4$
Q ₂ (545 nm)	3,256	$1,803 \times 10^3$
Q ₃ (587 nm)	3,230	$1,698 \times 10^3$
Q ₄ (641 nm)	2,954	$8,995 \times 10^2$

Segundo a literatura,²⁴ transições cujo ϵ estejam entre 1 e 10^5 são transições permitidas por simetria.

4.1.2 Caracterização da porfirina metalada [Mn-TPyP]⁺ (1)

Para caracterizar esta Mn-porfirina, realizou-se também uma medida de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e visível, onde o espectro resultante é apresentado na figura 5.

Figura 5 - Espectro de absorção na região UV-vis da [Mn-TPyP]³⁺ ($1,044 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em diclorometano.



Neste espectro, observou-se que houve uma diminuição do número de bandas, possuindo agora a banda Soret em 469 nm e mais duas bandas Q (Q_1 e Q_2) quando comparadas com o espectro da porfirina de base livre (figura 4), e isto se deve ao fato de que seu precursor possui uma simetria C_{2h} e quando esta foi metalada, modificou-se para D_{4h} , e este aumento de simetria provoca uma diminuição do número de transições.

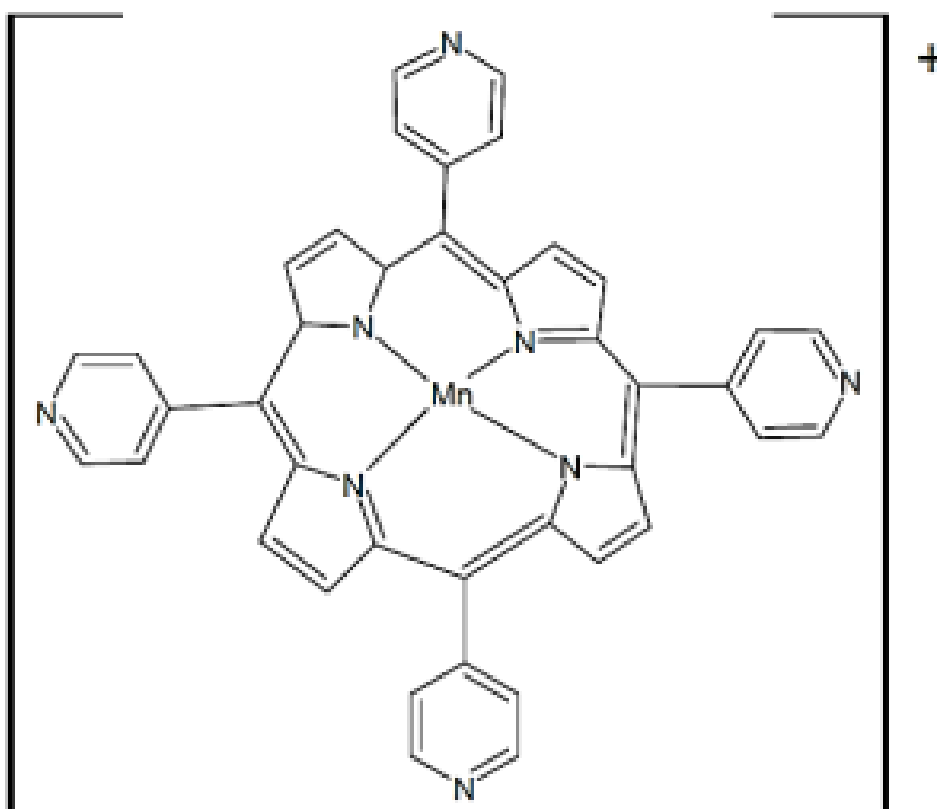
A banda Soret(S_1) foi observada em 469 nm e as outras duas bandas, Q_1 e Q_2 , em 573 nm e 607 nm, respectivamente. Esse deslocamento das bandas de absorção para maior comprimento de onda quando comparados com o espectro da base livre (figura 4) é chamado de deslocamento batocrômico. Este deslocamento para o vermelho, ou seja, para uma região de menor energia nos indica que houve a metalação.

Os valores de absortividade molar para o composto (1), obtidos através da equação 1 são apresentados na tabela 2, os quais foram comparados com a literatura.²⁵

Tabela 2 - Valores de ϵ para as bandas Q_1 e Q_2 da $[Mn-TPyP]^+$ com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Bandas	Log (ϵ) experimental	Log (ϵ) da literatura	ϵ
Q (Soret – 469 nm)	3,982	3,951	$9,594 \times 10^3$
Q_1 (573 nm)	2,954	2,963	$8,995 \times 10^2$
Q_2 (607 nm)	2,778	2,848	$5,998 \times 10^2$

Comparando-se os valores de ϵ da literatura,²⁶ cujos valores para Q, Q_1 e Q_2 são $8,933 \times 10^3$, $9,18 \times 10^2$ e $7,047 \times 10^2$, respectivamente, nota-se que os valores obtidos são próximos aos descritos, indicando a presença das bandas características do composto esperado. A estrutura para a $[Mn-TPyP]^+$ é apresentada na figura 6.

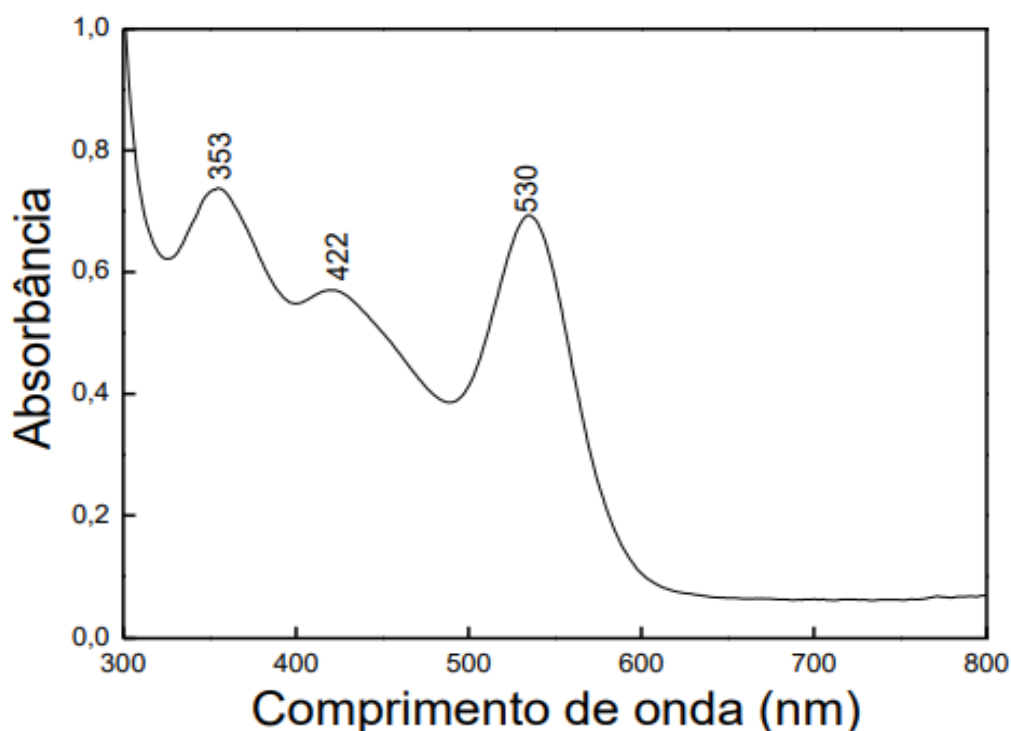
Figura 6- Estrutura proposta para $[\text{Mn-TPyP}]^+$ 

Fonte: DINELLI, L.R.²⁷

4.1.3 Caracterização do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ (2)

O complexo (2) também foi caracterizado por UV-vis com solução preparada em diclorometano a $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Na figura 7 é apresentado o espectro de absorção na região UV-vis para este complexo.

Figura 7 – Espectro de absorção na região UV-vis do complexo *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)] a $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano.



Nota-se na figura 7 a presença de três bandas, sendo elas em 353nm, 422 nm e 530 nm. Os valores de absorvidade molar para o complexo (2) são apresentados na tabela 3.

Tabela 3 - Valores de $\log \epsilon$ para as bandas em 353, 422 e 530 nm para a solução do complexo (2) em diclorometano com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Bandas	Log (ϵ)
353 nm	4,176
422 nm	4,064
530 nm	4,140

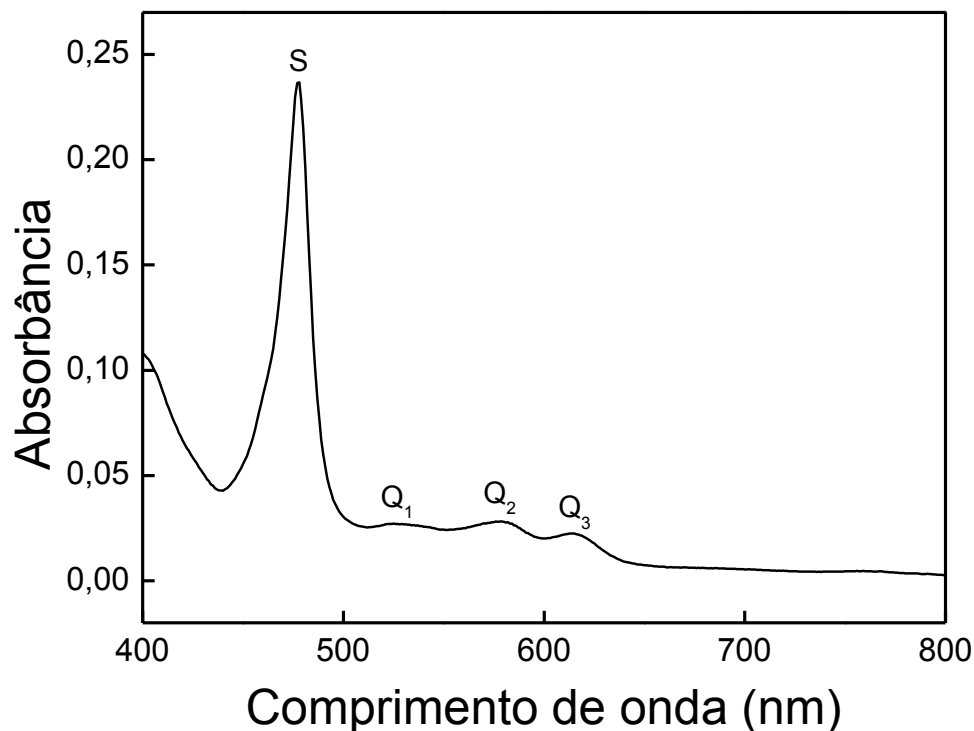
Atribuiu-se essas bandas à TCLM, as quais, segundo a literatura²⁴, são esperadas nesta faixa de transição.

4.1.4 Caracterização da porfirina supramolecular {MnTPyP[RuCl₃(dppb)]₄}⁺

Para que o eletrodo modificado fosse preparado, utilizou-se a porfirina {MnTPyP[RuCl₃(dppb)]₄}⁺, e esta também foi caracterizada por UV-vis, com uma

solução da porfirina em diclorometano a $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, onde o espectro resultante é apresentado na figura 8.

Figura 8 - Espectro de absorção na região do ultravioleta e visível da $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$ $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em diclorometano.



Ao observar-se o espectro da figura 8 nota-se a presença de uma banda Soret em 467 nm e outras três bandas Q (Q₁, Q₂ e Q₃), em 525 nm, 571 nm e 613 nm, respectivamente. A banda Q₁ observada em 525 nm refere-se ao complexo *mer*- [RuCl₃(dppb)(H₂O)], a qual sofreu um deslocamento batocrômico quando comparado com o espectro da figura 7.

Comparando-se a porfirina supramolecular da figura 8 com a porfirina metalada, cujo espectro está apresentado na figura 6, nota-se que as transições se mantiveram, dando indícios de que ao coordenar-se o complexo (2) à porfirina, não há alteração na simetria local da porfirina.

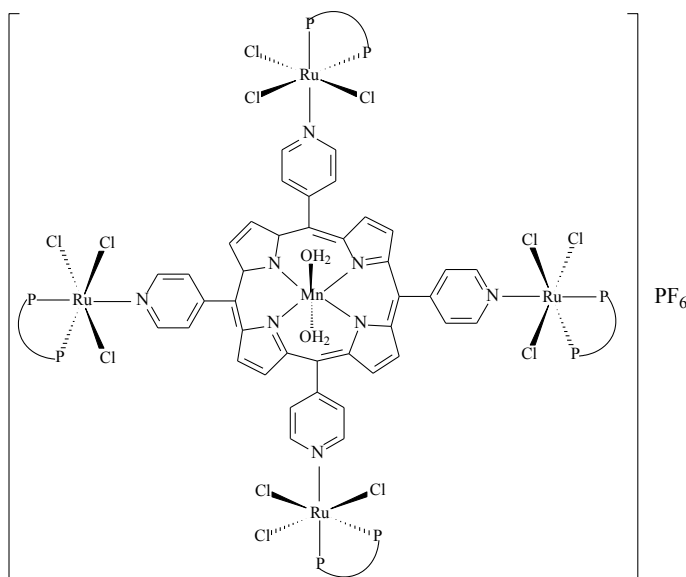
Os valores de absorvidade molar determinados pela lei de Lambert-Beer para a porfirina supramolecular são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 -Valores de $\log \varepsilon$ para as bandas em 353, 422 e 530 nm para a solução do complexo (2) em diclorometano com concentração de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Bandas	Log (ε)
477 nm	5,380
525 nm	4,431
614 nm	4,447
678 nm	4,301

Na figura 9 está apresentada a estrutura proposta para a porfirina supramolecular.

Figura 9- Estrutura proposta para a porfirina supramolecular $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$



Fonte: DINELLI, L.R.²⁷

4.2 Eletropolimerização da porfirina supramolecular no eletrodo de carbono vítreo

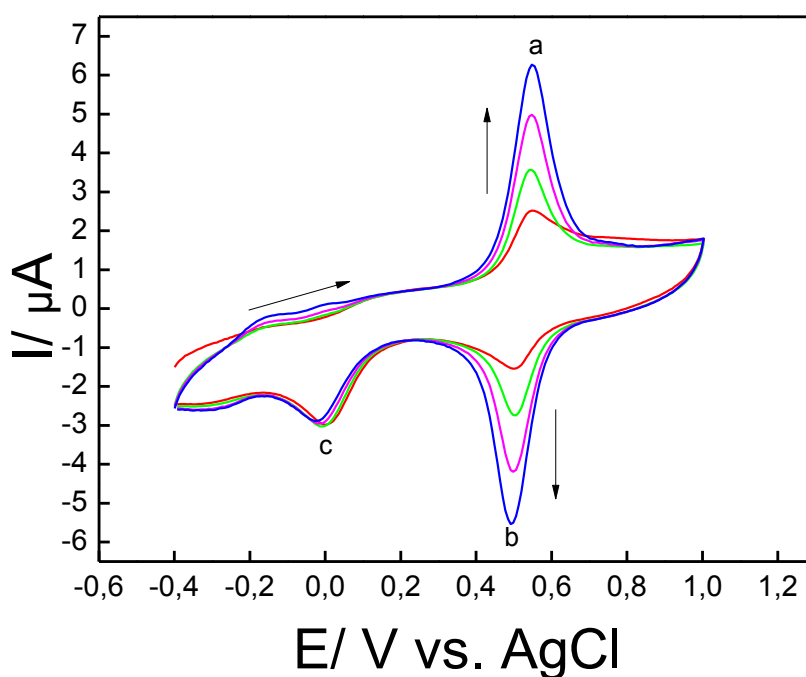
A técnica de eletropolimerização foi utilizada para a imobilização do complexo (3) na superfície do eletrodo de carbono vítreo por voltametria cíclica. Sabe-se pela literatura que as porfirinas que utilizam o complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ como precursor sofrem eletropolimerização redutiva, possibilitando a formação de um filme polimérico na superfície do eletrodo.²⁷

Dinelli e colaboradores²⁷ mostram que a eletropolimerização é explicada pelo comportamento eletroquímico do complexo *aqua* durante a voltametria cíclica, formando um complexo de valência mista, o $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$.

Para que se obtivesse o filme polimérico, realizaram-se quatro ciclos voltamétricos utilizando uma faixa depotencial de -0,4V a 1,0 V vs.Ag/AgCl , com velocidade de varredura de $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, utilizando-se como eletrólito de suporte, uma solução de HTBA ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) em diclorometano.

Os voltamogramas cíclicos obtidos são apresentados na figura 10.

Figura 10–Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de HTBA para a obtenção do filme polimérico no eletrodo de carbono vítreo.

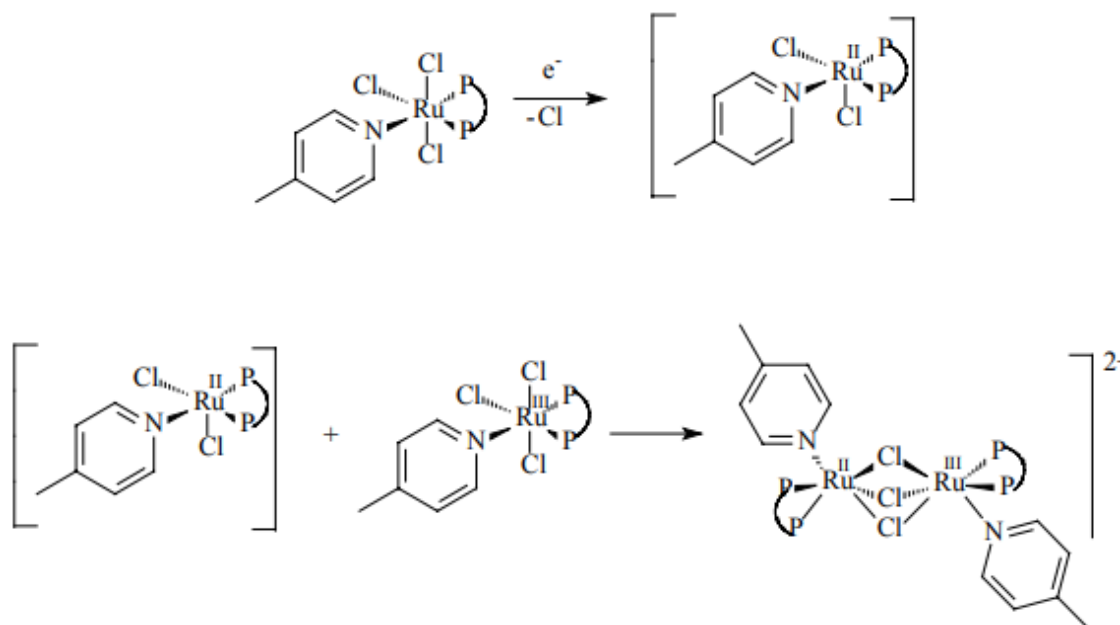


Observando-se os voltamogramas apresentados na figura 10, podemos notar a eletropolimerização da porfirina na superfície do eletrodo, isto pode ser confirmado pelo aumento das correntes tanto anódica quanto catódica durante o processo de eletropolimerização. Na figura 10, os picos a e b são referentes aos processos ($\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$) e o pico c refere-se ao Ru (III) presente na solução.

Primeiramente, o Ru (III) (489 mV) é reduzido na superfície do eletrodo, e desta forma, forma-se uma espécie intermediária, Ru(II), que então reage com a espécie Ru (III) em solução, formando o complexo de valência mista $[\text{Ru}_2\text{Cl}_5(\text{dppb})_2]$.

O mecanismo proposto para esses processos foi primeiramente proposto por Dinelli,²⁷ o qual é apresentado na figura 11.

Figura 11– Mecanismo proposto por Dinelli para a eletropolimerização da porfirina na superfície do eletrodo de carbono vítreo.



O mecanismo de eletropolimerização da porfirina supramolecular em um eletrodo de carbono vítreo foi proposto por Dinelli *et. al.*²⁸ a espécie de Ru (III) (390 mV) é reduzida na superfície do eletrodo gerando uma espécie intermediária de Ru(II) que reage prontamente com a espécie de Ru(III) da solução eletrolítica, formando assim um complexo de valência mista Ru(II)/Ru(III). O mecanismo foi proposto através do comportamento eletroquímico do complexo precursor *mer*-[RuCl₃(dppb)(H₂O)], que gera um complexo binuclear de valência mista após o procedimento de voltametria cíclica do aqua complexo.

4.3 Comportamento eletroquímico do β -lapachona

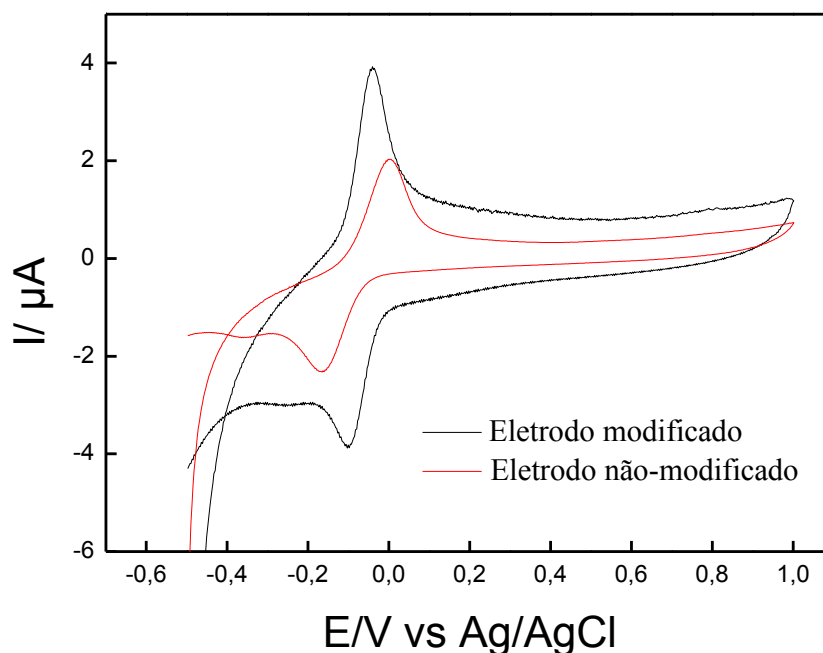
O comportamento eletroquímico da β -lapachona foi estudado por voltametria cíclica e por voltametria de onda quadrada em uma solução do tampão ácido acético / acetato de sódio a 0,1 molL⁻¹ (pH = 4,75).

4.3.1 Comportamento eletroquímico da β -Lapachona por voltametria cíclica

Analisando-se os voltamogramas apresentados na figura 12, observa-se um processo praticamente reversível referente ao processo redox da β -lapachona empregando-se o eletrodo modificado com a porfirina supramolecular. Nota-se um aumento na intensidade da corrente e uma maior sensibilidade quando comparado ao

eletrodo não modificado, a reversibilidade do processo redox da β -Lapachona foi significativamente melhorada empregando-se o eletrodo modificado.

Figura 12 – Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão ácido acético/acetato ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) comparando-se o ECVM-PS e o ECV para a determinação da β -lapachona (concentração $0,1 \text{ molL}^{-1}$). Velocidade de varredura : 100 mV.s^{-1}



4.4 Quantificação da β -lapachona utilizando o ECVM-PS

Primeiramente, construiu-se uma curva analítica a partir de adições de alíquotas de solução de β -lapachona com concentrações conhecidas no intervalo de $192,3 - 1710,5 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ em uma solução do tampão acetato de sódio / ácido acético $0,1 \text{ molL}^{-1}$ (pH = 4,75). Na figura 13 são apresentados os voltamogramas (-0,4 a 1 V) referentes às adições realizadas para a construção da curva analítica, e na figura 14, a curva analítica construída.

Figura 13 - Voltamogramas cíclicos obtidos a partir de uma solução de tampão de acetato de sódio em diferentes concentrações de β -lapachona. a ($192,3 \mu\text{molL}^{-1}$), b ($370,4 \mu\text{molL}^{-1}$), c ($535,7 \mu\text{molL}^{-1}$), d ($689,7 \mu\text{molL}^{-1}$), e ($833,3 \mu\text{molL}^{-1}$), f ($967,7 \mu\text{molL}^{-1}$), g ($1093,8 \mu\text{molL}^{-1}$), h ($1323,5 \mu\text{molL}^{-1}$), i ($1527,8 \mu\text{molL}^{-1}$), j ($1710,5 \mu\text{molL}^{-1}$). Velocidade de Varredura /; 100 mV.s^{-1} .

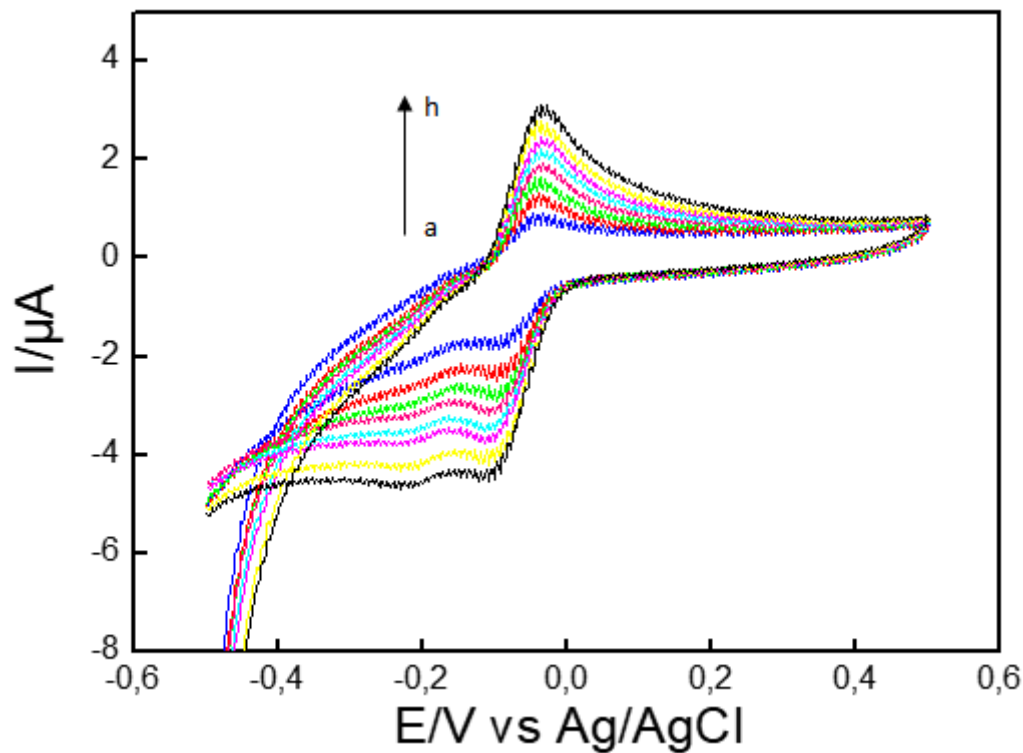
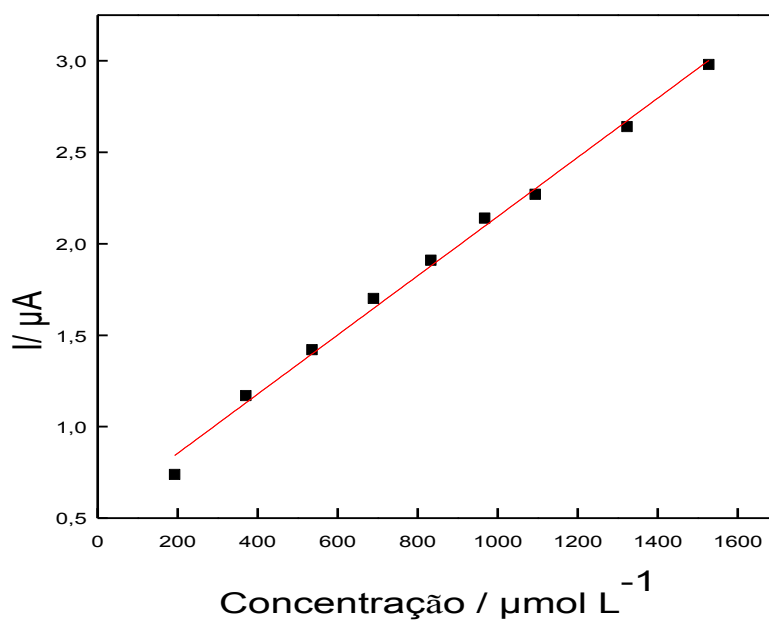


Figura 14 – Curva analítica para a β -lapachona utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com porfirina supramolecular (ECVM-PS) na voltametria cíclica.



Observando-se a curva analítica representada na figura 14, nota-se que com o aumento da concentração da solução de β -lapachona, aumentaram-se proporcionalmente as correntes de pico catódicas e anódicas, mostrando que há relação linear entre as concentrações do analito e as correntes de pico, com um coeficiente de correlação linear (R^2) igual a 0,994. A equação de reta referente à curva analítica de voltametria cíclica é representada por $I(\mu A) = 0,531 + 0,00162.C(\mu mol L^{-1})$. Os ruídos observados nos sinais do analito nas voltametrias cíclicas da figura 14 devem-se à instabilidade da rede de energia elétrica nos dias em que as medidas foram realizadas.

O limite de detecção que é a menor concentração que pode ser distinguida pelo método com 98% de confiança foi determinado pela equação 2.

$$LD = \frac{3.S_b}{m} \quad \text{Equação 2}$$

Onde, S_b é o desvio padrão do branco e m é o valor da inclinação da curva analítica.

O valor do limite de detecção (LD) calculado para a determinação da β -lapachona foi de $22,845 \mu mol. L^{-1}$, e este limite é considerado baixo, nos indicando assim que este método é eficiente e confiável para determinar β -lapachona.

Foi determinado também o limite de quantificação (LQ), que nos indica qual a menor concentração do analito que pode ser detectada com boa precisão e exatidão, e este foi calculado a partir da equação 3.

$$LQ = \frac{10.S_b}{m} \quad \text{Equação 3}$$

Onde, S_b é o desvio padrão do branco e m é o valor da inclinação da curva analítica. O fator 10, segundo Gustavo Gonzalez,²⁹ vem a partir de considerações da IUPAC, onde assume-se uma precisão relativa de 10% no sinal.

Encontrou-se um valor de LQ igual a $76,149 \mu mol. L^{-1}$, o que indica que este eletrodo pode ser aplicado em amostras reais, já que consegue detectar baixas concentrações do analito em questão.

4.4.1 Comportamento eletroquímico da β -Lapachona por voltametria de onda quadrada

A voltametria de onda quadrada é uma técnica eletroanalítica do grupo de voltametrias de pulso mais sensíveis e rápidas. Os limites de detecção e quantificação

desta técnica podem ser comparados às técnicas cromatográficas e espectroscópicas. Além de permitir estudos cinéticos e mecanísticos do processo eletródico estudado.³⁰

Primeiramente, construiu-se uma curva analítica a partir de adições de alíquotas de solução de β -lapachona com concentrações conhecidas no intervalo de 49,5–575,2 μmolL^{-1} em uma solução do tampão acetato de sódio / ácido acético 0,1 molL^{-1} (pH = 4,75). Na figura 15 são apresentados os voltamogramas referentes às adições realizadas para a construção da curva analítica, e na figura 16, a curva analítica construída.

Figura 15—Voltamogramas de onda quadrada de soluções de β -lapachona 49,5 –575,2 μmolL^{-1} em tampão acetato de sódio/ ácido acético 0,1 molL^{-1} (pH = 4,75)

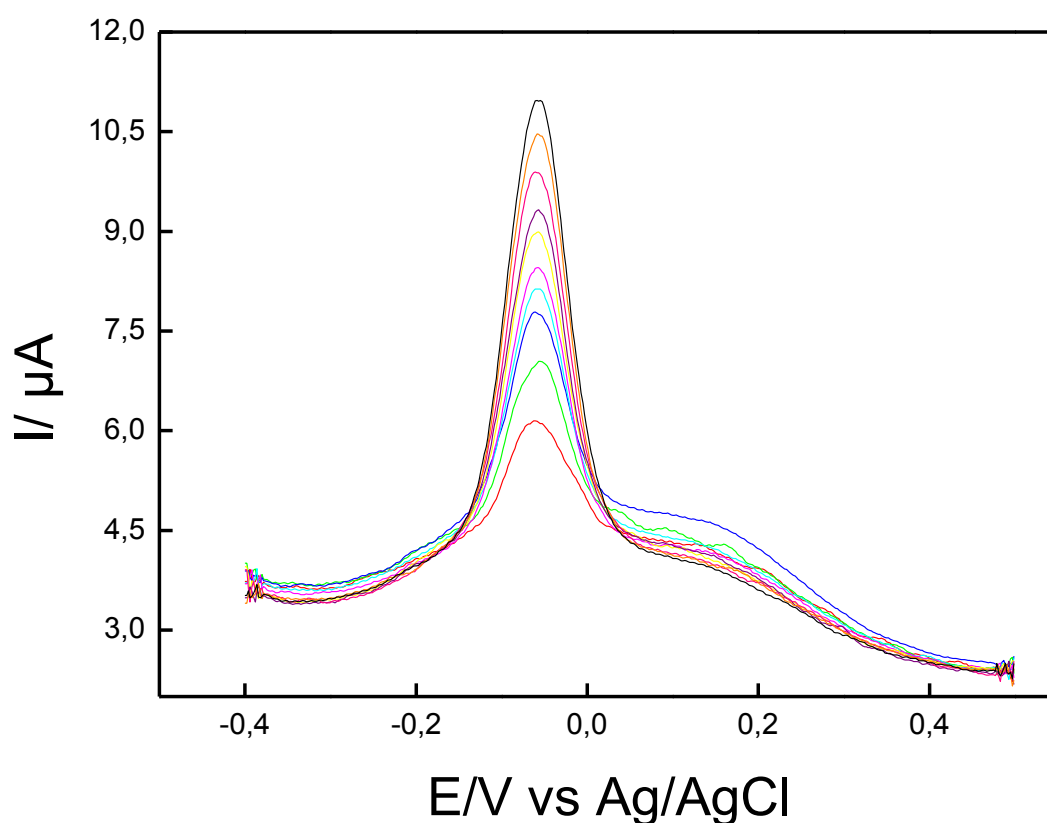
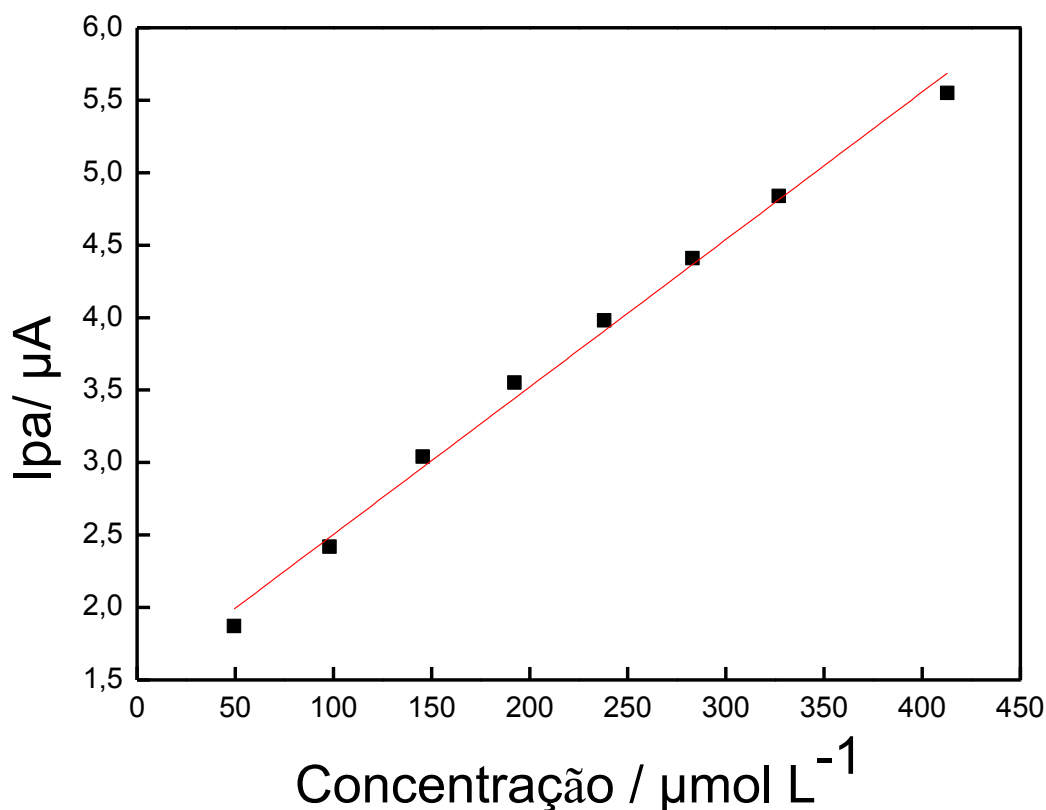


Figura 16—Curva analítica para a β -lapachona utilizando o eletrodo de carbono vítreo modificado com porfirina supramolecular (ECVM-PS) na técnica de voltametria de onda quadrada.



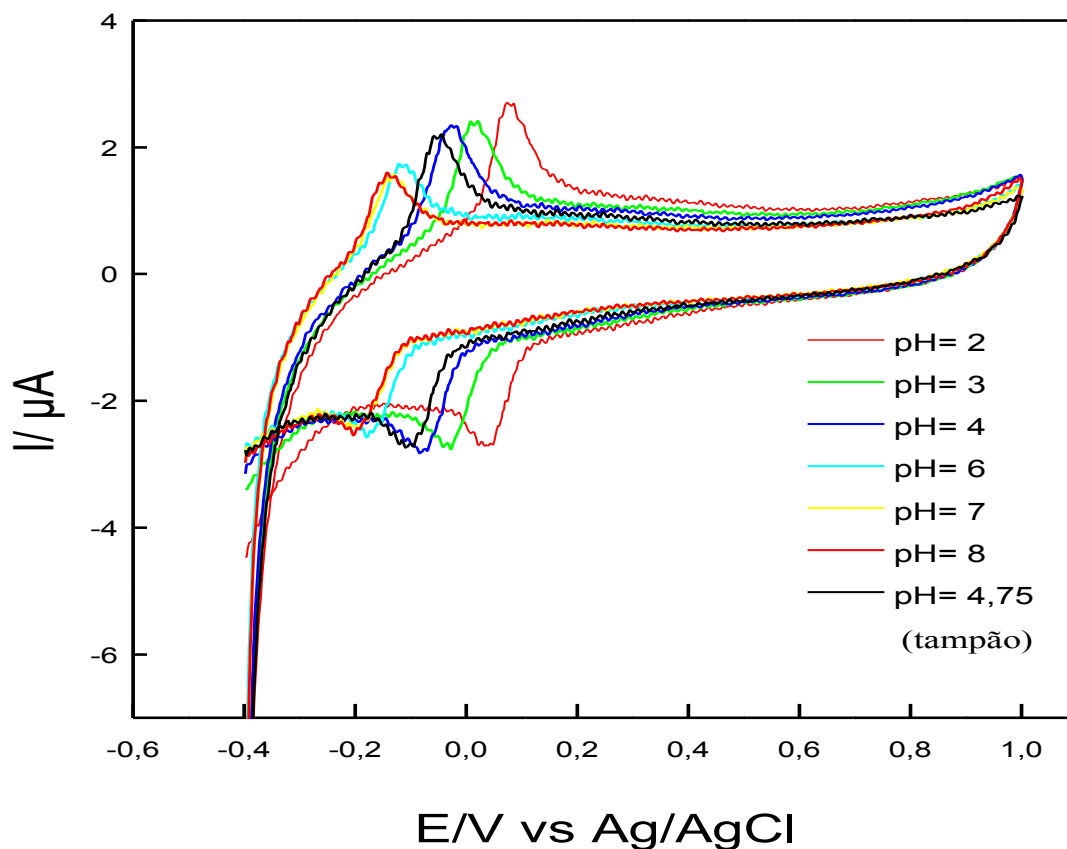
Através do voltamograma apresentado na figura 15 pode-se perceber que o aumento da corrente é linear com o aumento da concentração da β -lapachona. O valor de $R = 0,993$ corrobora esta afirmação. A equação de reta referente à curva analítica de voltametria de onda quadrada é representada por $I(\mu\text{A}) = 1,48551 + 0,01018.C(\mu\text{molL}^{-1})$.

Os limites de detecção ($77,344 \mu\text{molL}^{-1}$) e de quantificação ($257,781 \mu\text{molL}^{-1}$) obtidos foram baixos com grau de confiança de 98%.

4.5 Efeito do pH no comportamento eletroquímico da β -lapachona

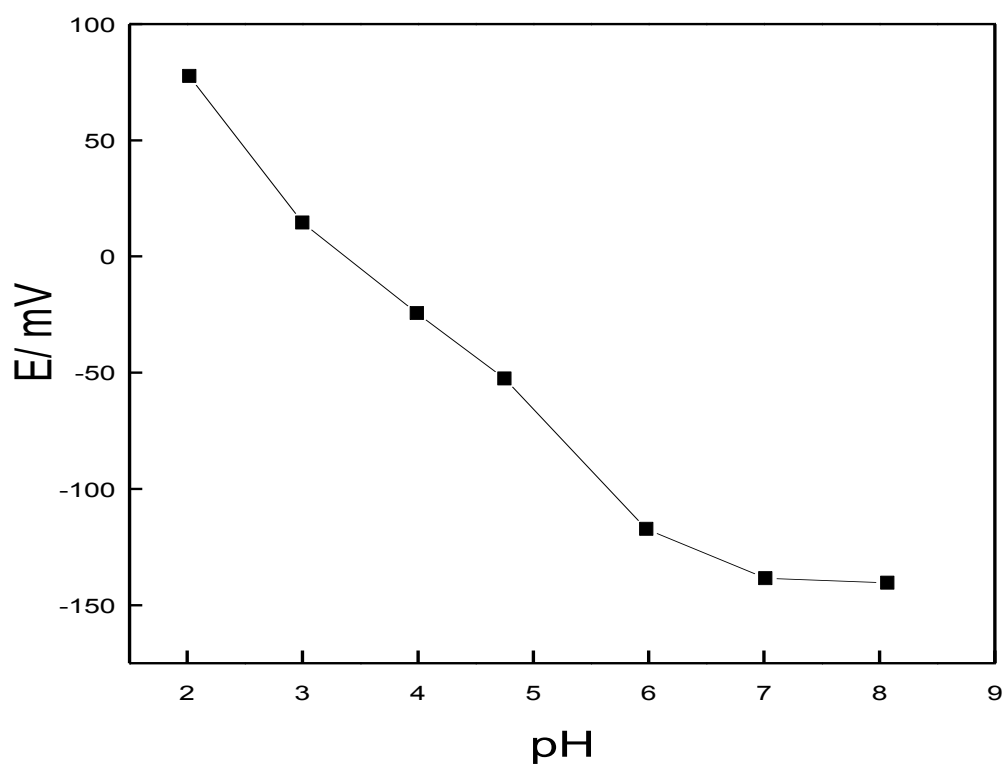
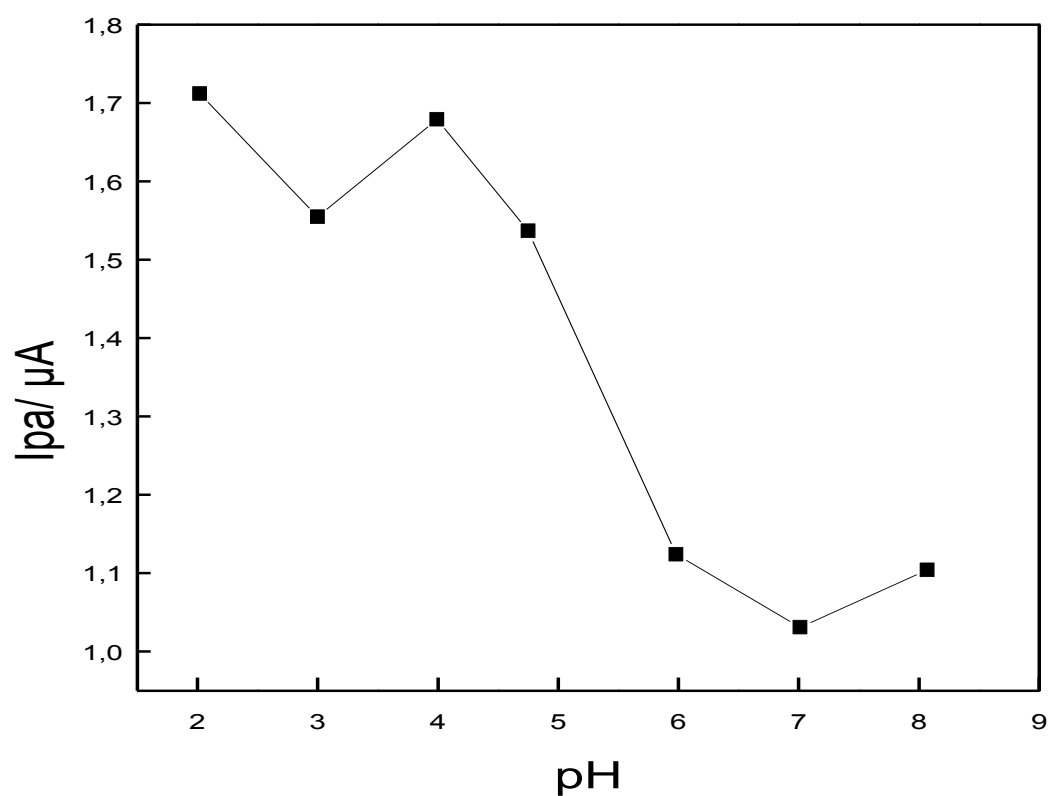
O efeito do pH no comportamento eletroquímico da β -lapachona foi determinado utilizando-se o eletrodo quimicamente modificado com a porfirina supramolecular em uma faixa de pH de 2-8. Os valores de pH foram corrigidos com soluções de NaOH e HCl a partir da solução tampão acetato de sódio/ ácido acético. Para esse estudo, foram acrescentadas alíquotas de solução de β -lapachona $1 \times 10^{-3} \text{molL}^{-1}$. Os voltamogramas cíclicos obtidos para o estudo do pH do analito são apresentados na figura 17.

Figura 17- Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão acetato de sódio/ácido acético ($0,1 \text{ molL}^{-1}$) em diferentes valores de pH contendo β -lapachona (5×10^{-5}).



Na figura 17 pode-se observar que o comportamento eletroquímico da β -lapachona é influenciado pela variação de pH. Pode-se observar um aumento de potenciais à medida que se aumenta o pH.

A figura 18 mostra E_p versus pH. Por este gráfico é possível observar um comportamento praticamente linear do potencial com a variação de pH.

Figura 18 - Gráfico referente à Figura 17 de Potencial vs. pH**Figura 19** - Gráfico da dependência da Ipa vs. pH referente a Figura 18, para a determinação de β -lapachona utilizando-se o eletrodo modificado com a porfírina supramolecular.

O valor de pH escolhido para as análises foi o tampão acetato de sódio/ ácido acético (pH = 4,75) visando a facilidade de preparo desta solução e também a estabilidade do analito no mesmo.

4.6 Teste de efeito de memória

Em duas células eletroquímicas separadas, adicionaram-se 20 mL do tampão acetato de sódio/ ácido acético (pH = 4,75). Em uma das células eletroquímicas a concentração da β -lapachona estava o dobro da outra. Em seguida, foram realizadas medidas aleatórias, sendo uma medida na solução diluída e outra medida na solução concentrada, tendo um total de 8 medidas.

$$\text{ERRO} = \frac{I_{pa} \gg - I_{pa} \ll}{I_{pa} \gg} \quad \text{Equação 4}$$

Onde $I_{pa} \gg$ é a solução mais concentrada e $I_{pa} \ll$ é a solução diluída.

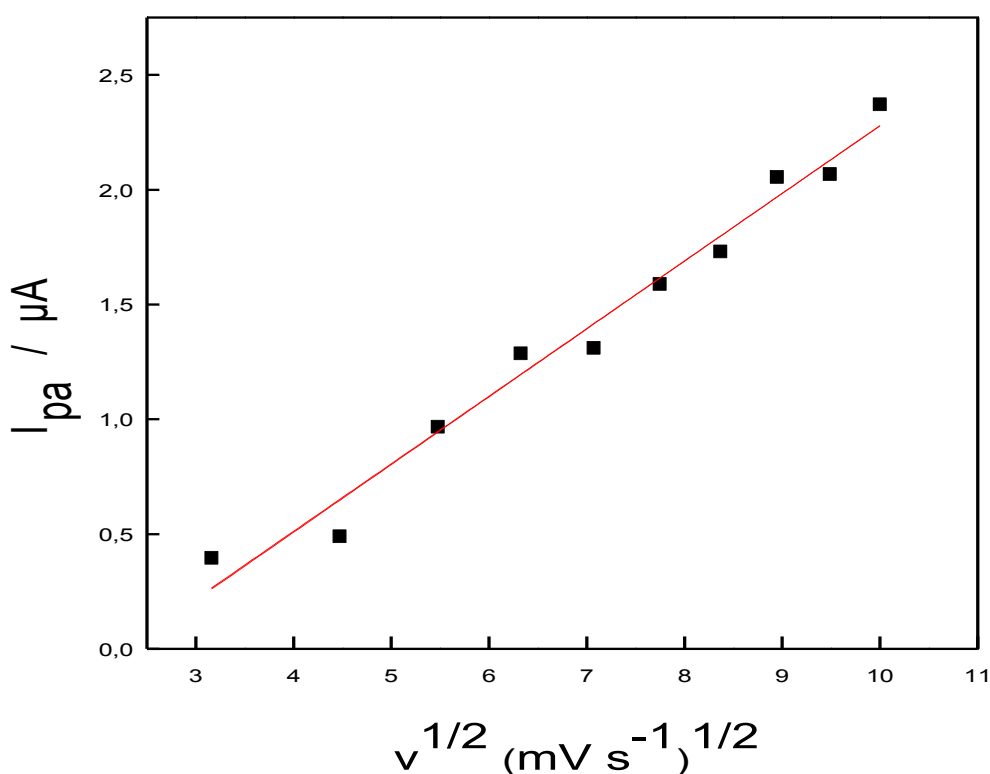
Os erros calculados para as oito medidas das soluções concentrada e diluída foram de 0,26 e 0,21, respectivamente. Estes valores de erro indicam que não há evidência do efeito de memória em diferentes concentrações.

4.7 Efeito da velocidade de varredura na determinação da β -lapachona

Utilizando-se o eletrodo de carbono vítreo modificado com porfirina, testou-se o efeito da velocidade de varredura por voltametria cíclica em uma solução tampão acetato de sódio / ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 4,75) em diferentes velocidades de varredura no intervalo de 10 à 100 mV.s^{-1} .

A figura 20 apresenta o gráfico de I_{pc} em função de $v^{1/2}$ montado a partir dos dados coletados do teste da velocidade de varredura. A relação entre I_{pc} e $v^{1/2}$ é proposta pela equação de Randles-Secik,³¹ a qual é apresentada na equação 5.

Figura 20 - Gráficos das correntes de pico catódicas (I_{PC}) em função da $v^{1/2}$.



$$I_p = 2,68610^5 n^{1/2} A c D^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Equação 5}$$

onde:

A representa a área em cm^2 do eletrodo;

D corresponde ao coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$;

c refere-se à concentração em $\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ e

n representa o número de elétrons envolvidos na reação.

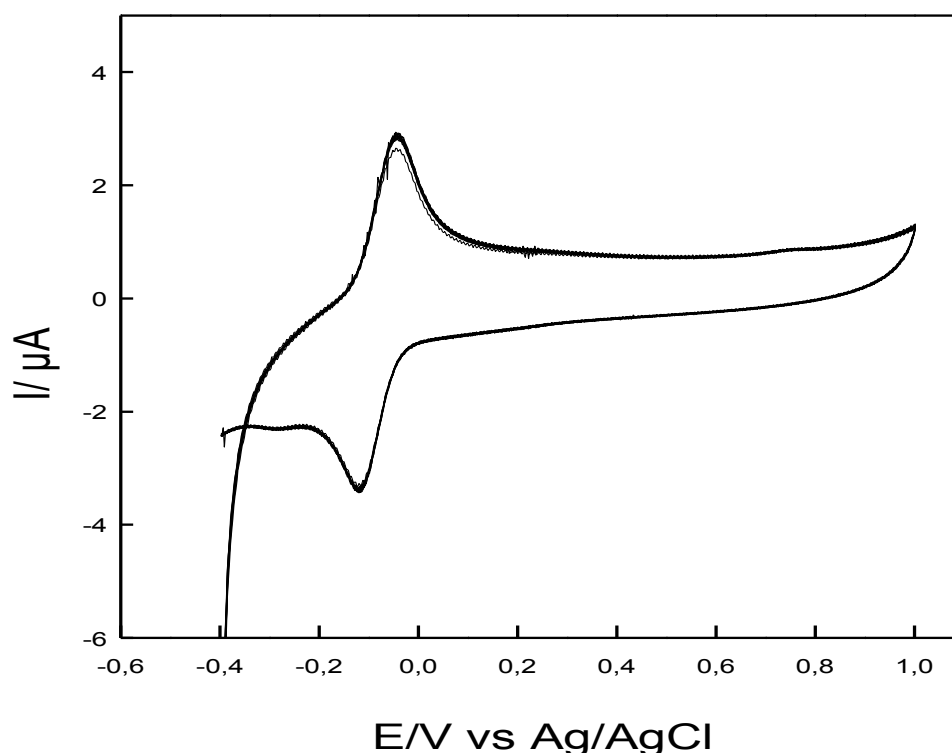
Ao realizar-se o teste, notou-se que com o aumento da velocidade de varredura, as correntes de pico catódicas (I_{PC}) da β -lapachona também aumentam. A equação de Randles-Secik indica que se o gráfico gerado a partir da relação I_p versus $v^{1/2}$ for linear, o processo eletroquímico da β -lapachona é controlado por difusão³¹ o que é confirmado ao observar-se a figura 20.

4.8 Estudo da repetibilidade

Sabendo-se que a repetibilidade é um parâmetro muito importante tanto para certificar-se que não há perda de sinal do analito quanto para avaliar se o analito está passivando o eletrodo, testou-se o eletrodo modificado (ECVM-PS) através de 10

medidas voltamétricas sucessivas em solução tampão acetado de sódio/ ácido acético $0,1 \text{ molL}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,75$) contendo $1,1 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ de β -lapachona. Os voltamogramas obtidos para este teste são apresentados na figura 21.

Figura 21 - Voltamogramas cíclicos (10 repetições) registrados em solução tampão acetado de sódio / ácido contendo $1,1 \text{ } \mu\text{molL}^{-1}$ de β -lapachona acético para o teste de repetibilidade.



A partir dos resultados obtidos, calculou-se o desvio padrão relativo das correntes de pico catódicas para as 10 medidas consecutivas, onde se obteve um valor de padrão relativo de 2,76%. Este valor é considerado baixo, o que nos indica uma boa confiabilidade na utilização do eletrodo modificado.

5 CONCLUSÃO

Inicialmente, pode-se concluir que a metalação da porfirina base livre ($[\text{Mn-TPyP}]^+$), a síntese do complexo *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{H}_2\text{O})]$ e a síntese da $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$ foram realizados com sucesso.

A porfirina supramolecular $\{\text{MnTPyP}[\text{RuCl}_3(\text{dppb})]_4\}^+$ quando fixada na superfície do eletrodo de carbono vítreo, atua como um sensor capaz de identificar e quantificar eficientemente a β -lapachona, tanto pela técnica de voltametria cíclica como

pela voltametria de onde quadrada. Em ambas as técnicas foi possível obter uma ampla faixa linear de concentração.

Os valores de LD e LQ obtidos para detecção do analito foram considerados baixos, indicando a eficiência do eletrodo modificado para uma possível aplicação em amostras reais.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹LEHN, J-M. Toward self-organization and complex matter. **Science**, v.295, n.5564, p.2400-2403,2002

²Zukerman-Schpector J & Haiduc I (Phosphorus Sulfur and Silicon and the Related Elements 171: 73-112 2001

³ TOMA, H, E.; ARAKI, K.; Química de sistemas supramoleculares constituídos por porfirinas e complexos metálicos. **Química Nova**, v. 25, p. 962-975, 2002.

⁴ BALZANI, V.; SCANDOLA, F. Supramolecular Photochemistry, **Tetrahedron**, v.48,n.48,p.10443-10514,1992.

⁵ DENTI, G.; CAMPAGNA, S.; SABATINO, S.; CIANO, M.; BALZANI, V.; Luminescent and redox-reactive building blocks for the design of photochemical molecular devices: mono-, di-, tri-, and tetranuclear ruthenium(II) polypyridine complexes. **Inorganic Chemistry**.v.29,n.23,p.4750-4758,1990.

⁶LEONARDO, M, M.; MORAES, P, C, G.; MENDONÇA, J, P, R, F. Hemoglobina extracelular gigante de glossascotex paulistus: um extraordinário sistema supramolecularhemoproteico. **Química Nova**. Vol. 34, n. 1, p. 119-130, 2011.

⁷ GIOVANNETTI, R. The Use of Spectrophotometry UV-Vis for the Study of Porphyrins, Macro To Nano Spectroscopy, Dr. Jamal Uddin (Ed.), ISBN: 978-953-51-0664-7, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/macro-to-nano-spectroscopy/the-use-of-spectrophotometry-uv-vis-for-the-study-of-porphyrins>

⁸ZHENG, Y. et al. Biosensors and Bioelectronics A label-free electrochemical aptasensor based on the catalysis of manganese porphyrins for detection of thrombin. **Biosensors and Bioelectronic**, v. 66, p. 585–589, 2015

⁹ MOSES, P.R.; WIER, L. & MURRY, R.W., Chemically Modified tin oxide electrode. **Anal. Chem**, v.47,n.12,p. 1882.1975.

-
- ¹⁰ CARVALHO, S.E.Q. Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co. Dissertação de mestrado em química inorgânica – Instituto de química, São Carlos, 2011.
- ¹¹ Lane, R. F.; Hubbard, A. T.; J. Phys. Chem. 1973, 77, 1401.
- ¹² Watkins, B. F.; Behling, J. R.; Kariv, E.; Miller, L. L.; J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 3549.
- ¹³ Snell, K. D.; Keenan, A. G.; Chem. Soc. Rev. 1979, 8, 259. 5. Murray, R. W. In Electroanalytical Chemistry; Bard, A. J., Ed.; M. Dekker: New York, 1984, Vol. 13, p191.
- ¹⁴ LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. Electrochemistry of chemisorbed molecules. III. Determination of the oxidation state of halides chemisorbed on platinum. Reactivity and catalytic properties of adsorbed species. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 79, n. 8, p.808–815, 1975.
- ¹⁵ MARTEL, D.; KUHN, A. Electrocatalytic reduction of H₂O₂ at P₂Mo₁₈O₆₂-modified glassy carbon. **Electrochimica Acta**, v. 45, p. 1829–1836, 2000.
- ¹⁶ DO CAMPO, R.; LOPES, J.N.; CRUZ, F.S.; SOUZA, W. *Trypanosoma cruzi*: ultrastructural and metabolic alterations of epimastigotes by beta-lapachone. **Experimental Parasitology**, v.42, n.1, p.142-149, 1977.
- ¹⁷ SILVA, M.N.; FERREIRA, V, F.; SOUZA, M. C. B.V. Um panorama atual da química e da farmacologia de naftoquinonas, com ênfase na β -lapachona e derivados. **Química Nova**, v.26, n.3, p.407-416, 2003.
- ¹⁸ LI, Y.Z.; LI, C.J.; PINTO, A.V.; PARDEE, A. B.; Release of mitochondrial cytochrome C in both apoptosis and necrosis induced by beta-lapachone in human carcinoma cells. **Molecular Medicine**, v.5, n.4, p.232-239, 1999.
- ¹⁹ HUANG, L.; PARDEE, A.B.; Beta-lapachone induces cell cycle arrest and apoptosis in human colon cancer cells. **Molecular Medicine**, v.5, n.11, p.711-720, 1999.
- ²⁰ INCA (Instituto Nacional de Câncer José Alencar Gomes da Silva). Disponível em < <http://www.inca.gov.br/estimativa/2018/casos-taxas-brasil.asp> >. Acesso em 17/11/2018.
- ²¹ ALVES, G.M.C.; ROLIM, L.A.; ROLIM-NETO, P.J.; LEITE, A.C.L.; BRONDANI, D.J.; MEDEIROS, F.P.M.; BIEBER, L. W.; MENDONÇA-JUNIOR, F. J. B. Purificação e caracterização da β -lapachona e estudo de estabilidade dos cristais em diferentes condições de armazenamento. **Química Nova**, v.31, n. 2, p. 413-416, 2008.
- ²² FERREIRA, S.B.; GONZAGA, D.T.G.; SANTOS, E.C.; ARAÚJO, K. G.; FERREIRA, V.F. β - lapachona: Sua importância em química medicinal e modificações estruturais. **Revista Virtual de Química**, v.2, n.2, p.140-160.2010.

-
- ²³ DINELLI, L.R.; BATISTA, A.A.; WHOHNRATH, M. P.; QUEIROZ, S.L.; BONFADINI, M.R.; OLIVA, G.; NASCIMENTO, O.R.; CYR, P.W.; MacFARLANE, K.S.; JAMES, B.R. Synthesis and Characterization of $[\text{RuCl}_3(\text{P-P})(\text{H}_2\text{O})]$ Complexes; P-P) Achiral or Chiral, Chelating Ditertiary Phosphine Ligands, n.38, p.5341-5345, 1999.
- ²⁴ SHRIVER, D.F.; ATKINS, P. Química Inorgânica. 4ª Edição. Porto Alegre: Brookman, p.196,2008.
- ²⁵ SILVA, M, M.; RIBEIRO, G, H.; BATISTA, A, A.; FARIA, A, M.; BOGADO, A, L.; DINELLI, L, R. Journal of the Brazilian Chemical Society, V. 24, p. 1772-1780, 2013.
- ²⁶ SILVA, M.M; RIBEIRO, G.H.; BATISTA, A.A.; FARIA, A. M.; BOGADO, A. L.; DINELLI, L. R. Journal os the Brazilian Chemical Society, v.24, p.1772-1780. 2013.
- ²⁷ DINELLI, L, R.; Estudo das propriedades estruturais e desenvolvimento de eletrodos modificados de novas porfirinas polimetaladas. Tese (doutorado em química inorgânica) – Departamento de química, São Carlos, 2003.
- ²⁸ WOHNATH, K.; ARAUJO, M.P.; BATISTA, A. A.; DINELLI, L.R.; MOREIRA, I. S.; CASTELLANO, E. E.; ELENA, J. “ Eletrosynthesis of binuclear ruthenium complexes from $[\text{RuCl}_3(\text{dppb})(\text{L})]$ as precursor (L= pyridine (py), 4-methylpyridine(4-pic), dimethylsulphoxide (dmso) and dppb = 1,4-bis(diphenylphosphino)butane)”. **Journal Chemistry Society. Dalton**, v.19.p.3383.2000.
- ²⁹ GONZÁLEZ, G.; HERRADOR, M.A. "A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles." *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 26.3 (2007): 227-238.
- ³⁰ SOUZA, D.; MACHADO, S.A.S* .; Avaca, L.A .Voltametria de onda quadrada. primeira parte: aspectos teóricos. **Química. Nova**, Vol. 26, No. 1, 81-89, 2003
- ³¹SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R.. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª ed. São Paulo: Ed. Thomson, 2006.
- ³⁷ VILARINHO, M, L.; Síntese da manganês porfirina tetrarutenada e nanopartículas de ouro utilizadas para determinação voltamétrica de fármacos. Tese (Programa de Pós-Graduação em química) – Instituto de Química, Uberlândia, 2017.