

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO DE UMA BASE DE SCHIFF DE QUITOSANA E COMPLEXOS DE COBRE UTILIZADAS COMO ELETRODO MODIFICADO**Ana C. F. de B. Pontes^{a,*}, Talita P. de A. Pontes^a, Nayara G. S. Cavalcante^a, Francimar Lopes de Sousa Júnior^a, Francisco Ordelei N. da Silva^a e Daniel de L. Pontes^a**^aInstituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 59078-970 Natal – RN, Brasil

Recebido em 25/08/2022; aceito em 23/11/2022; publicado na web 27/01/2023

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION OF A CHITOSAN SCHIFF BASE AND COPPER COMPLEXES USED AS A MODIFIED ELECTRODE. A new material formed by Schiff base (chitosan and *ortho*-vanillin) and copper were synthesized and characterized by UV-visible, infrared spectroscopies, thermal analysis, elemental analysis, electron microscopy, ¹H NMR spectra and electrochemical techniques. In this study, it was possible to identify the formation of Schiff's base (BS), with a degree of substitution of 42.5% by NMR. The electron microscopy study indicates an amorphous character for BS. The material was used to build an electrode, which proved to be sensitive to the addition of nitrite, making it possible to quantify it. The values obtained for detection limit and limit of quantification of the electrode formed BS-Cu were 0.062 $\mu\text{mol L}^{-1}$ and 0.21 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively.

Keywords: chitosan; Schiff bases; *ortho*-vanillin; modified electrode; nitrite identification.**INTRODUÇÃO**

Vários poluentes são despejados no meio ambiente e acabam por atingir a cadeia alimentar, apresentando uma séria de ameaças para os animais, vegetais e ser humano. Um destes poluentes é o íon nitrito (NO_2^-), encontrado como aditivo, inibidor de corrosão, conservante de alimentos e fertilizantes, por exemplo.¹ Estudos têm investigado a toxicidade por nitrito em animais aquáticos, uma vez que pode ser absorvido através das suas brânquias.² Pesquisas relataram que o efeito da exposição de caranguejos-da-lama (*Scylla paramamosain*)³ e amêijoas (*Ruditapes philippinarum*)⁴ ao nitrito, induziu ao estresse oxidativo, causando danos ao DNA.

Para o homem, estudos sugerem que a alta ingestão de nitratos e nitritos na dieta é um fator contribuinte para o desenvolvimento de certos tipos de câncer,⁵ isso ocorre pelo fato do nitrito reagir com aminas e amidas para formar *N*-nitrosoaminas. O íon nitrito também possui a tendência a oxidar a hemoglobina (Fe^{2+}) em metemoglobina (Fe^{3+}). A metemoglobina é incapaz de entregar oxigênio aos tecidos, levando à falta de oxigênio (cianose). Os bebês afetados desenvolvem uma cor de pele azul-acinzentada, dando origem a uma doença denominada como “síndrome do bebê azul”.^{6,7}

Assim, diante destes fatos é importante o desenvolvimento de técnicas que apresentem uma rápida detecção e sensibilidade elevada, tanto em ambientes aquáticos quanto em alimentos, como por exemplo, a espectrofotometria,⁸ eletroforese capilar,⁹ cromatografia líquida,^{10,11} quimiluminescência^{11,12} e eletroquímica.¹³⁻¹⁵ Algumas destas técnicas apresentam desvantagem, como o uso de reagentes tóxicos, instrumentação e análise caras que necessitam preparação de amostras demoradas e baixa seletividade. Em contrapartida, os métodos eletroquímicos possuem vantagens por serem relativamente rápidos, de baixo custo, alta sensibilidade e de simples operação. Por conta disto, esta técnica vem ganhando interesse por parte dos pesquisadores na identificação de algumas espécies.^{7,15-18} Diversos materiais têm sido estudados a fim de serem utilizados como eletrodo modificado para a identificação de nitrito.^{13-15,19,20} Neste trabalho utiliza-se base de Schiff obtida através da reação de modificação da quitosana com a *orto*-vanilina e cobre. O uso da quitosana deve-se

ao fato de ser um material atóxico, biodegradável e obtida de fonte natural.

A quitosana é derivada da quitina, obtida através da reação de desacetilação, formada quase que em sua totalidade por unidades de 2-acetamino-2-desoxi-*D*-glicopiranosose unidas por ligações $\beta(1\rightarrow4)$ glicosídicas. Essa molécula possui várias possibilidades de sofrer modificações devido aos seus grupos amino e hidroxila.^{21,22} Uma destas alterações é a formação de uma base de Schiff (BS), reação que ocorre entre o grupo amino da quitosana com o carbonila de um aldeído ou uma acetona. As BS representam uma classe importante de ligantes na química de coordenação, uma vez que possibilitam a formação de compostos de coordenação com vários metais e em diferentes estados de oxidação. Estudos de síntese e caracterização deste novo material tem sido relatados na literatura com diversas aplicações, como por exemplo, atividades biológicas²³⁻²⁸ e propriedades eletroquímicas.²⁹⁻³² Um estudo sobre eletrodo modificado com base de Schiff com compostos inorgânicos, utilizando o manganês, mostrou-se um promissor eletrodo na identificação da cocaína.³³ Os compostos inorgânicos possuem potencial aplicação em diversas áreas, como por exemplo, sensores,³⁴ catálise³⁵ e propriedades biológicas.³⁶ Entretanto, poucos estudos têm sido relatados com eletrodos modificados a base de *orto*-vanilina e cobre.

Desta forma, o aldeído utilizado neste trabalho foi a *orto*-vanilina (OV), um composto de origem natural, também conhecido como 2-hidroxi-3-metoxibenzaldeído. Sua estrutura consiste em um anel benzênico substituído pelos grupos aldeído, hidroxila e o grupo metóxi. A literatura relata que compostos de coordenação utilizando ligantes vanilídeos apresentam atividades biológicas como, por exemplo, interação com o DNA.³⁶ Tais propriedades também estão presentes em compostos com grupos vanílicos livres, porém, em muitos casos, têm o seu efeito potencializado quando coordenado a um metal,³⁷ pode-se ainda citar os complexos formados com a base de Schiff Valen, que possuem propriedades luminescentes e atuam como agentes antioxidantes e catalisadores.³⁸

Assim, diante do que foi exposto o objetivo deste trabalho é a obtenção de uma nova base de Schiff formada a partir da reação entre a quitosana com *orto*-vanilina e cobre para utilização como eletrodo modificado na identificação de nitrito.

*e-mail: ana.cristina.pontes@ufrn.br

EXPERIMENTAL

Reagentes

A *orto*-vanilina 99% (Sigma-Aldrich) foi utilizada como material de partida para a síntese da base de Schiff sem qualquer purificação. A quitosana utilizada foi purificada de acordo com a metodologia descrita por Campana-Filho e Signini,³⁹ após esta etapa apresentou grau de desacetilação de 90% com uma massa molar viscosimétrica de $2,4 \times 10^4$ g mol⁻¹. A análise elementar para a quitosana (fórmula (C₆H₁₁O₄)_n): C: 44,5%; H: 6,2%; N: 7,7%; relação C/N: 5,8. O ácido clorídrico 37% P.A. (Petroquímios) foi utilizado na solução para análise de RMN. O cloreto de cobre (II) dihidratado P.A. (Vetec), foi utilizado na síntese do complexo. O metanol P.A. (Vetec), utilizado como solvente nas sínteses.

Análise elementar

Para a análise elementar as amostras de quitosana, da base de Schiff e do complexo de cobre, foram previamente secas em estufa a pressão reduzida a 60 °C e mantidas em dessecador com sílica gel antes da análise. Foram pesadas em torno de 3 mg das amostras e colocadas em um analisador elementar CHN 2400, marca PerkinElmer.

Síntese da base de Schiff

A BS foi sintetizada conforme descrito na literatura⁴⁰ com adaptações; 1,0 g de quitosana purificada foi solubilizada em 70 mL de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de ácido acético sob agitação por 24 horas, mantendo o pH da solução em torno de 4. Em seguida foi adicionado 0,695 g da *orto*-vanilina em metanol, mantendo a solução sob agitação lenta por 24 horas e ajustando o pH para 5. O precipitado formado foi filtrado em funil de placa porosa e lavado com água e metanol para retirar o excesso do aldeído, o precipitado seco foi armazenado em dessecador. O rendimento da síntese foi aproximadamente 69,4%. Análise elementar, fórmula (C₆H₁₁O₄)_n: C: 51,0%; H: 6,6%; N: 5,4%; relação C/N: 9,4. IR (KBr, cm⁻¹): 1.656 (C=O), 1.566 (N-H), 1.637 (C=N). UV-visível em solução tampão fosfato, pH = 5; (nm): 216, 264, 342 e 417.

Síntese do complexo a partir da base de Schiff

A síntese do complexo de cobre a partir da BS foi realizada conforme descrito na literatura,⁴¹ com adaptações; foi preparada uma suspensão da base de Schiff (0,05 g) em 5 mL de metanol sobre refluxo a 40 °C e agitação por 10 horas, com uma subsequente adição de 5 mL da solução de cloreto de cobre (0,05 mol L⁻¹) em metanol com agitação por 15 horas. O produto da reação foi filtrado em funil de placa porosa, lavado com etanol e armazenado em um dessecador. O rendimento da síntese do complexo foi aproximadamente 65,6%. Análise elementar, fórmula (C₆H₁₁O₄)_n: C: 50,7%; H: 6,4%; N: 5,3%; relação C/N: 9,4. IR (KBr, cm⁻¹): 1.656 (C=O), 1.566 (N-H), 1.624 (C=N), 560 (O-Cu), 460 (N-Cu). UV-visível em solução tampão fosfato, pH = 5; (nm): 216, 263, 341, 420 e 788.

Equipamentos

Os dados de análise elementar foram obtidos em um analisador elementar CHN 2400, marca PerkinElmer. Os espectros de absorção eletrônica foram registrados em um espectrofotômetro UV-visível, modelo 8453, marca Agilent, usando células de quartzo com 1 cm de caminho ótico. Os espectros de absorção no infravermelho foram

obtidos em pastilhas de KBr, em um espectrofotômetro modelo FTIR-8400S, marca Shimadzu, série IRAffinity-1, software IRSOLUTION, versão 1.60, com número de varredura de 32 e resolução 4 cm⁻¹. As análises de RMN ¹H foram realizadas em espectrômetro, marca Bruker Avance 300 MHz, HCl/D₂O 1% (v/v) com concentração de 10 mg mL⁻¹, os deslocamentos químicos foram referenciados por picos de hidrogênio pertencentes ao resíduo não-deuterado em relação ao TMS. A análise térmica foi obtida em equipamento analisador térmico simultâneo TG/DTA, modelo DTG-60, marca Shimadzu, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ utilizando o nitrogênio como gás de purga. O estudo de microscopia eletrônica foi realizado em equipamento modelo Tabletop Microscope TM-3000, marca Hitachi, com possibilidade de ampliação de 15 a 30000 vezes e imagens com 1280 × 960 pixels. O detector utilizado foi *high-sensitivity semiconductor backscattered electron*. As medidas de voltametria cíclica (VC), voltametria de onda quadrada (VOQ) foram realizadas em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 5,0, utilizando-se um potenciostato modelo Epsilon, marca Bioanalytical Systems Inc. (BASi). Foi empregada uma célula convencional de vidro com capacidade de 30 mL, provida de tampa de Teflon® com 3 orifícios à qual foram conectados três eletrodos: Ag/AgCl como de referência, um fio de platina como auxiliar e o eletrodo modificado como de trabalho.

Preparação do eletrodo modificado

O eletrodo de pasta de carbono modificado foi preparado pelo método de adição direta. Inicialmente foram misturados 0,5 g de grafite em pó com 0,05 g do complexo de cobre formado a partir da base de Schiff (BS-Cu) em um almofariz, onde foram misturados até obtenção de um pó homogêneo. Em seguida, adicionou-se um volume fixo (0,2 mL) de óleo mineral (Nujol®) e o sistema foi homogeneizado utilizando bastão de vidro e posteriormente uma espátula. A pasta foi introduzida e compactada na extremidade do eletrodo, consistindo em um tubo de vidro com diâmetro de 0,3 cm, contendo contato elétrico. Esperou-se em média 24 horas para a secagem do material e a superfície do eletrodo foi polida em uma folha de papel de filtro, realizando movimentos circulares, de forma a obter uma superfície mais homogênea possível. Ao final de cada análise, o eletrodo foi lavado em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ e pH = 5,0.

Determinação do nitrito

Para determinação de nitrito foram realizadas adições de 100 µL de solução de KNO₂ (concentração de 2 µmol L⁻¹) em 3 mL de eletrólito tampão fosfato (concentração de 0,1 mol L⁻¹) com agitação e purga do gás argônio dentro da célula eletroquímica antes de cada análise. As medidas foram realizadas com variação de potencial +0,4 a -0,4 V e com taxa de varredura de 50 mV s⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização da base de Schiff (BS) e do complexo da base de Schiff (BS-Cu)

O resultado da análise elementar para a quitosana purificada foi próximo a fórmula (C₆H₁₁O₄N)_n, sua unidade de repetição, quando se desconta o teor de água presente na amostra. A relação C/N da quitosana purificada apresentou um valor de 5,8, valor próximo ao relatado na literatura.^{42,43} Percebeu-se que a modificação provocou um aumento na razão C/N para a BS (9,4), este aumento também é relatado na literatura para outras bases de Schiff obtidas a partir da quitosana.^{42,43} O mesmo valor da relação C/N foi obtido para BS-Cu

(9,4), o que era esperado, uma vez que não foi adicionado nenhuma molécula contendo carbono, hidrogênio e oxigênio.

A solubilidade da quitosana (QT), da base de Schiff (BS) e do composto de coordenação (BS-Cu) formado foram testados em diferentes solventes e os resultados apresentados na Tabela 1. A quitosana é insolúvel em água e em solventes orgânicos, mas solúvel em ácido acético devido a protonação dos grupos $-NH_2$ livres. A adição da *orto*-vanilina, originando a base de Schiff não altera o caráter hidrofílico da quitosana, como mostrado pela insolubilidade em acetona e metanol e a capacidade de intumescimento em DMSO. A diminuição da solubilidade em ácido acético deve-se a redução dos grupos $-NH_2$ livres responsáveis pela sua protonação, provocando assim seu intumescimento. A adição do metal a base de Schiff dificultou ainda mais a solubilidade, uma vez que grande parte do material apenas intumesciu.

O espectro de infravermelho da *orto*-vanilina (OV) (material suplementar, Figura 1S) apresenta bandas características referentes ao grupo carbonila do aldeído, metoxila e hidroxila. Os estiramentos observados da carbonila de aldeído em 1.637 cm^{-1} , C–O do metóxido em 1.066 cm^{-1} , O–H fenólico em 3.017 cm^{-1} e do anel em 1.591 cm^{-1} , estão de acordo com os dados da literatura.⁴⁴ O espectro na região do infravermelho para a quitosana (QT) (material suplementar, Figura 1S) apresenta uma banda bem larga na região de 3.500 a 3.000 cm^{-1} relacionado ao estiramento O–H e N–H, além de uma banda em 1.656 cm^{-1} referente ao estiramento C=O da amida e em 1.566 cm^{-1} a deformação angular N–H da amina primária correspondente à desacetilação do grupo acetamido da quitina.^{45,46} É possível também identificar uma banda em 1.411 cm^{-1} como sendo do estiramento C–N da amida, correspondente a fração não desacetilada da quitosana. Em 1.028 cm^{-1} está presente o estiramento C–O–C referente ao anel glicosídico enquanto em 1.155 e 897 cm^{-1} apresentam-se bandas específicas da ligação glicosídica entre o carbono 1 e 4 da união das unidades monossacarídicas.⁴⁶

Observou-se que os espectros da base de Schiff (BS) e do composto de coordenação (BS-Cu) apresentam bandas características aos seus precursores (quitosana e *orto*-vanilina) com algum deslocamento. Observou-se a presença de estiramento O–H na região de 3.452 cm^{-1} para a base de Schiff e em 3.462 cm^{-1} para BS-Cu, um estiramento C–H assimétrico em 2.881 cm^{-1} para a base de Schiff e em 2.879 cm^{-1} para o composto de coordenação, estas bandas são presentes tanto na quitosana quanto na *orto*-vanilina.

Com o objetivo de melhor comparar e identificar as mudanças, a Figura 1 traz um comparativo do espectro da BS e BS-Cu na região de 2000 a 400 cm^{-1} . A formação de uma base de Schiff é caracterizada pela formação de uma dupla ligação entre o carbono carbonílico da *orto*-vanilina e o nitrogênio da amina presente na quitosana, originando o grupamento imina C=N. É possível identificar uma banda em 1.637 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=N da imina caracterizando assim a formação da base de Schiff.^{27,43,47,48} Outra mudança observada é o desaparecimento da banda de deformação N–H amina presente na quitosana em 1.545 cm^{-1} , indicando a modificação deste grupo. No espectro da BS-Cu há um deslocamento destas bandas sugerindo que a interação entre o íon metálico e o ligante polimérico

modifica o valor de frequência e a intensidade de algumas bandas, indicando assim sua coordenação. Algumas bandas referentes a *orto*-vanilina estão presentes, por exemplo, o estiramento assimétrico CH_3 (metóxido) na BS e BS-Cu, respectivamente em 1.415 e 1.446 cm^{-1} . Outra banda da *orto*-vanilina identificada é o estiramento C–O (H_3C-O) metóxido em 1.070 cm^{-1} para a BS e BS-Cu.

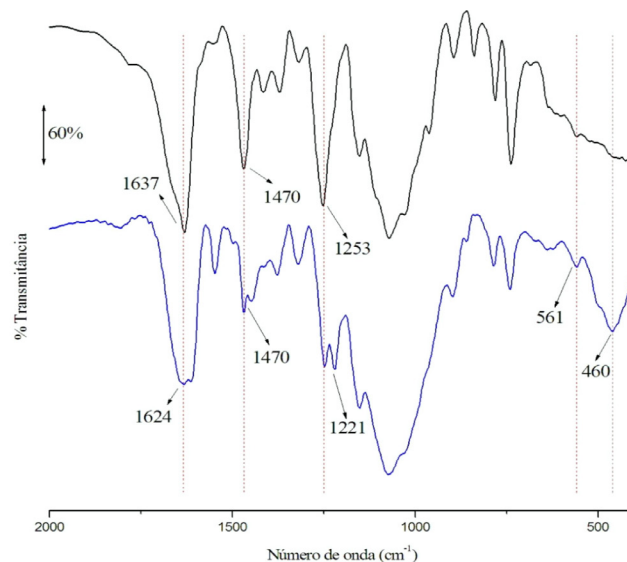


Figura 1. Espectroscopia na região do Infravermelho em pastilha de KBr para BS (preto) e BS/Cu (azul) na região de 2.000 a 400 cm^{-1}

Além disso, duas novas bandas foram observadas, uma na região de 560 cm^{-1} relacionada a coordenação via oxigênio fenólico ao metal e a segunda na região de 460 cm^{-1} relacionada a ligação N–Cu, que corresponde a coordenação do nitrogênio imínico ao metal,^{27,41,44,49} conforme estrutura proposta na Figura 2.

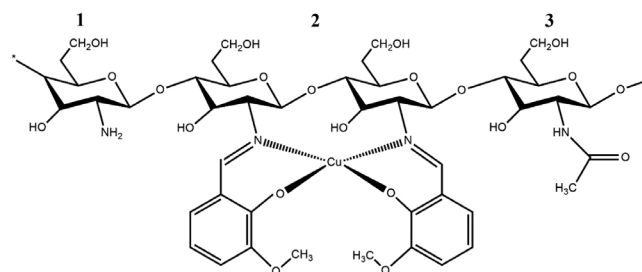


Figura 2. Proposta de unidades repetidoras da quitosana (1) e (3); (2) estrutura resultante da formação da base de Schiff com a incorporação do metal

A estrutura química da BS sintetizada através da reação da quitosana com a OV foi confirmada através da espectroscopia de 1H RMN, Figura 3. Verifica-se no espectro a presença do sinal referente ao H-1 em $5,13\text{ ppm}$, uma vez que este sofre desproteção através do efeito indutivo de ambos os oxigênios ligados diretamente

Tabela 1. Solubilidade dos compostos em diferentes solventes

	Solubilidade						
	Água destilada	Ácido acético	Tampão pH = 5	Acetona	Metanol	DMSO	DMF
QT	–	+	+	–	–	+	±
BS	–	±	±	–	–	±	+
BS-Cu	–	–	±	–	–	±	±

(+): solúvel. (±): pouco solúvel ou com intumescimento. (–): insolúvel. (DMSO): dimetilsulfóxido. (DMF): dimetilformamida.

ao carbono. Na região de 3,39 ppm observa-se o pico do H-2 pois, levando em consideração as características dos grupos substituintes do anel aromático, sabe-se que o grupo metoxila é um retirador de elétrons por indução mais significativo do que doador de elétrons por ressonância. Este irá proteger as posições *orto* e *para* do anel aromático, enquanto a hidroxila provocará o efeito protetor por ressonância sobre o próton ligado ao carbono na posição 7. Desta forma, atribuiu-se os sinais na região de 7,40 ppm a H-7 e 7,5 ppm ao H-6. Atribuiu-se ao pico em 4,02 ppm os hidrogênios presentes no grupo metóxi. Os sinais presentes nas regiões entre 4,72 e 4,16 ppm foram atribuídos aos hidrogênios presentes na cadeia polimérica. Além do mais, percebe-se um pico na região de 10,21 ppm correspondente ao núcleo de H referente ao grupo imina C=N caracterizando assim a reação entre a QT e a OV.

O grau de substituição (DS) obtido para BS foi de aproximadamente 42,5%, calculado usando a integração das áreas dos prótons do grupo imina H-5 e a próton do anel piranosídico H-2, de acordo com a seguinte equação:⁴⁷

$$DS = [A_{H-5} / (A_{H-2} + A_{H-5})] * 100 \quad (1)$$

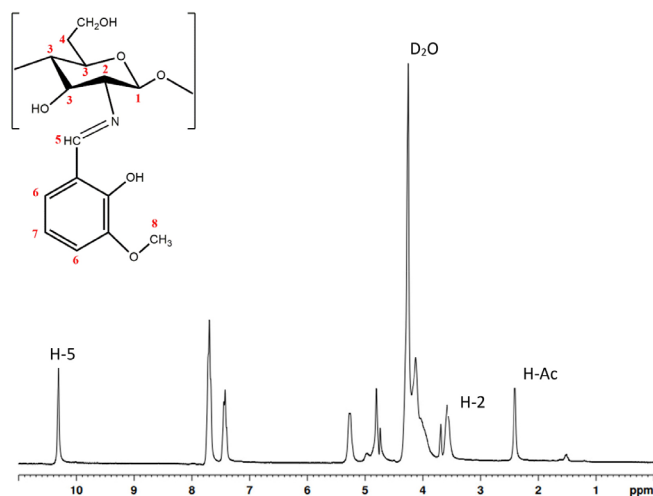


Figura 3. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a base de Schiff em HCl/D₂O

O espectro eletrônico da BS obtido em solução tampão fosfato, pH = 5,0 apresentou bandas em 213, 264 e 342 nm, relacionadas as transições eletrônicas do tipo $\pi-\pi^*$ do anel aromático⁵⁰ *orto*-vanilina (OV). Percebe-se que essas bandas na BS apresentam um deslocamento hipsocrômico em relação a OV, devido a formação da ligação C=N na base de Schiff, que faz com que a densidade eletrônica no anel aromático seja deslocalizada por ressonância em uma forma menos energética. Além disso, a transição $\pi-\pi^*$ ⁵¹ da ligação imínica C=N foi observada em 417 nm.

Já o espectro eletrônico BS-Cu em solução tampão fosfato, pH = 5,0, possui as mesmas bandas identificadas na BS (216, 263, 341 e 420 nm) e uma nova banda em 788 nm atribuída a uma transição *d-d* do cobre. Complexos de cobre tendo como ligante a vanilina, podem apresentar três bandas *d-d* visíveis no espectro eletrônico,³⁶ entretanto resultados de caracterização para compostos de coordenação com cobre formados a partir de BS só foi identificado uma única banda larga.^{27,46} O fato de somente identificar uma banda para estes compostos pode estar relacionado a proximidade entre as bandas, provocando uma sobreposição.⁵²

O estudo de estabilidade térmica foi realizado para a QT, BS e BS-Cu em atmosfera de nitrogênio, a Tabela 2 mostra os dados de análise térmica e sua derivada (DTG). A QT apresentou uma perda

de massa inicial próximo a 95 °C relacionada a perda de água com percentual de 9,25%, e um segundo evento foi observado devido à quebra da cadeia do polissacarídeo. A BS apresentou um percentual menor de umidade (5,58%) e uma maior estabilidade térmica quando comparada a QT purificada, foram identificados dois eventos relacionados a degradação do polissacarídeo. Este segundo pico de degradação é relacionado à emissão lenta de produtos voláteis, tais como CO e CO₂.⁴² Com relação ao BS-Cu, a adição do metal parece ter diminuído a estabilidade térmica do material, observação semelhante ao relatado na literatura para outros compostos de coordenação formados a partir da BS.^{27,46,52} Com relação a degradação do material foram identificados três eventos, onde os dois primeiros referem-se à degradação do polissacarídeo, já o terceiro evento refere-se a quebra da ligação de coordenação entre o centro metálico e o nitrogênio.⁵² A quantidade de resíduo é maior devido a formação dos óxidos do metal que são termicamente estáveis.

Tabela 2. Dados obtidos através da análise térmica e sua derivada (DTG) da QT, BS e BS-Cu realizadas em atmosfera de nitrogênio

Composto	Evento térmico	Temperatura DTG (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo (%)
QT	Desidratação	95	9,25	12,34
	1ª perda massa	288	44,04	
BS	Desidratação	70	5,38	2,96
	2ª perda massa	550	50,45	
BS-Cu	Desidratação	60	7,30	15,16
	1ª perda massa	238	36,95	
	3ª perda massa	650	2,04	

As imagens por microscopia eletrônica da QT, BS e BS-Cu são apresentadas na Figura 4, e indicam um aspecto amorfo, rugoso e irregular do pó. Apesar da QT apresentar certo grau de rugosidade, ela também possui um caráter liso em sua superfície e percebe-se,

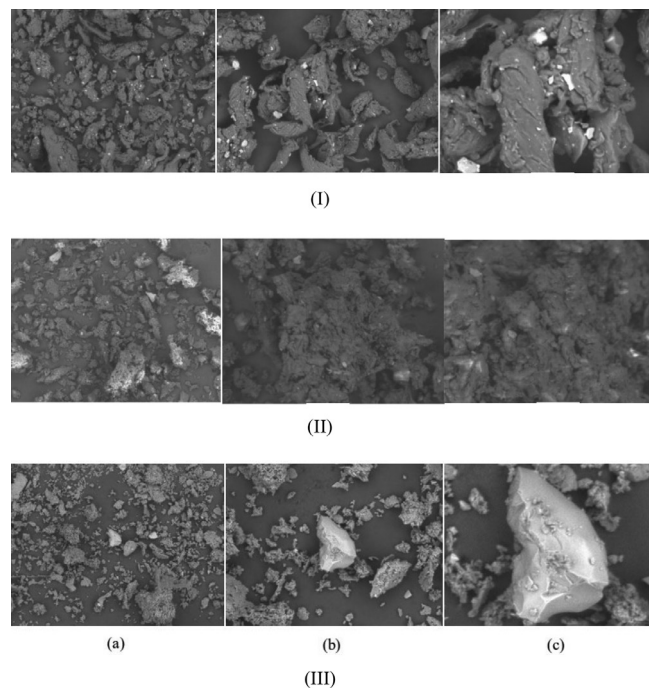


Figura 4. Imagens de microscopia eletrônica com ampliação: (a) 100 x 1 mm; (b) 300 x 300 μ m e (c) 800 x 100 μ m para a QT (I); BS (II) e BS-Cu (III)

também, microcristais com maior brilho na imagem, que podem ser resíduos do acetato de sódio oriundos do processo de purificação. A BS apresentou maior porosidade quando comparado a QT, mas ainda possui caráter amorfo e mais agregado. Nota-se que os cristallitos observados nas imagens da QT não aparecem mais. Já na BS-Cu observa-se mudanças, uma vez que não foi possível identificar os aglomerados, identificado na BS.

Caracterização eletroquímica do eletrodo modificado BS-Cu

A fim de identificar o melhor pH para efetuar as análises de voltametria, foi realizado o estudo sobre o efeito do pH sobre o eletrólito variando este parâmetro numa faixa de pH de 2 a 7. Constatou-se que, o comportamento do eletrodo em pH = 5 foi o ideal para a análise.

Ao analisar as propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado BS-Cu por voltametria cíclica (Figura 5), é possível observar que não ocorre grande alteração, apenas uma relação de proporcionalidade entre os aumentos da corrente e da velocidade de varredura. Sabe-se que, se escolhida uma velocidade muito alta, alguns processos podem ser perdidos, por isso para os ensaios seguintes a velocidade de varredura foi fixada em 50 mV s⁻¹. Verifica-se também que não é possível observar quaisquer processos referente a transferência de elétrons.

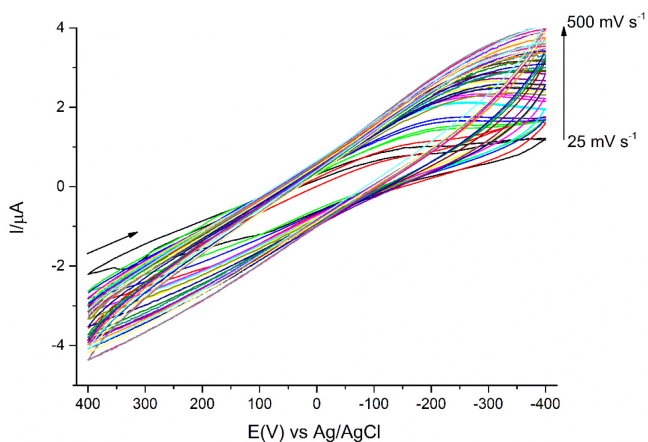


Figura 5. Voltametria cíclica de uma solução 1 mmol L⁻¹ de K₄[Fe(CN)₆] em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 5 e com uma velocidade de varredura variando de 25 a 500 mV s⁻¹

Deteção do nitrito utilizando o eletrodo modificado

A voltametria cíclica foi utilizada para investigar o desempenho do eletrodo modificado na detecção de nitrito (Figura 6), o qual mostra o perfil de resposta do eletrodo após a adição de uma solução de nitrito a várias concentrações (0,064 a 0,8 μmol L⁻¹), com uma taxa de varredura de 50 mV s⁻¹. Observou-se o surgimento de um processo de oxidação em 0,20 V e de redução em 0,05 V. A literatura^{13-15,53} reporta estudos de outros sistemas utilizados como eletrodo modificado na identificação de nitrito, a existência de apenas um pico anódico relacionado a oxidação do íon nitrito. Para o eletrodo modificado formado da BS-Cu percebe-se uma linearidade no aumento na intensidade da corrente com o aumento da concentração de nitrito.

Um bom índice de correlação linear de 0,997 foi obtido através da regressão linear do gráfico do valor máximo da densidade de corrente versus a concentração de nitrito, variando de 0,0645 a 0,8 μmol L⁻¹ (Figura 7). A equação de regressão linear correspondente é:

$$Y (\mu A) = 35,77X + 22,50 \quad (2)$$

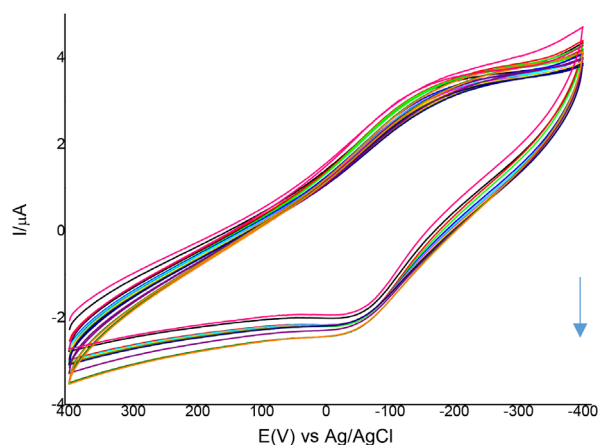


Figura 6. Voltamogramas cíclicos de nitrito em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH = 5, variando as concentrações de nitrito de 0,0645 a 0,8 μmol L⁻¹, com eletrodo de trabalho BS-Cu, a uma velocidade de varredura 50 V s⁻¹

onde X é a concentração de nitrito, Y é a intensidade da corrente do pico de oxidação. A sensibilidade do eletrodo modificado é de 35 μmol L⁻¹, obtida através da inclinação da reta, este valor é inferior ao relatado na literatura para determinação de nitrito utilizando outros composto de coordenação como eletrodo modificado.⁵⁴⁻⁵⁶

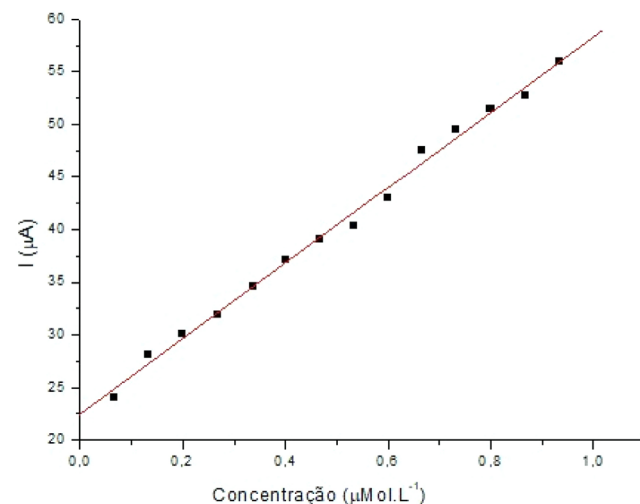


Figura 7. Curva da regressão linear do gráfico do valor máximo da densidade de corrente versus a concentração de nitrito, variando de 0,0645 a 0,8 μmol L⁻¹

O limite de detecção (LD) é considerado como a menor concentração de um analito em uma amostra e pode ser determinada com o uso de diversas técnicas. Neste trabalho foi obtido tendo como base os dados extraídos da Figura 7, através da regressão linear e usando a seguinte equação:^{30,57}

$$LD = \frac{3S_a}{b} \quad (3)$$

onde S_a corresponde à média do desvio padrão das medidas e b é o coeficiente angular da curva analítica.

De forma semelhante, o limite de quantificação (LQ) foi determinado utilizando-se a equação:^{29,57}

$$LQ = \frac{10S_a}{b} \quad (4)$$

Os valores obtidos para LD e LQ do eletrodo formado BS-Cu

foram de 0,062 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e 0,21 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O valor obtido para LD é inferior aos obtidos na literatura para detecção de nitritos utilizando eletrodos modificados (Tabela 3). Esse resultado demonstra que o eletrodo produzido possui uma maior sensibilidade a presença de nitrito.

Tabela 3. Comparação da detecção de nitrito por diferentes eletrodos modificados em eletrodo de Ag/AgCl

Eletrodo modificado	Potencial p _{ico} (V)	pH	Limite de detecção ($\mu\text{mol L}^{-1}$)
CR-GO/GCE ⁵⁸	0,8	5,0	1,0
Pd/SWCNT ⁵⁹	0,75	4,0	0,25
GO-CS-AuNPs/GCE ⁶⁰	0,8	5,0	0,3
BS-Cu*	0,21	5,0	0,062

*Neste estudo.

CONCLUSÃO

Um novo material foi obtido através da reação da quitosana com a *orto*-vanilina (base de Schiff), seguido de uma posterior complexação com cobre (BS-Cu) de acordo com as técnicas de caracterização apresentadas. Este novo material foi utilizado na produção de um eletrodo, apresentou-se como uma ferramenta promissora e viável para a identificação e quantificação de nitrito, uma vez que possui um limite de detecção inferior, quando comparado a outros eletrodos relatados na literatura.^{18,58-60}

MATERIAL SUPLEMENTAR

O material suplementar relacionado a este artigo apresenta espectros na região de infravermelho para a quitosana purificada e a *orto*-vanilina, espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio para a quitosana e espectros eletrônicos para a *orto*-vanilina, BS e BS-Cu, que estão disponíveis em <http://quimicanova.s bq.org.br>, na forma de arquivo pdf, com acesso livre.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Departamento de Engenharia de Materiais da UFRN pela contribuição na microscopia eletrônica. À Central Analítica do Instituto de Química da UFRN por todo suporte para a realização dos experimentos.

REFERÊNCIA

- Sudarvizhi, A.; Pandian, K.; Oluwafemi, O. S.; Gopinath, S. C. B.; *Sens. Actuators, B* **2018**, 272, 151. [Crossref]
- Jensen, F. B.; *Comp. Biochem. Physiol., Part A: Mol. Integr. Physiol.* **2003**, 135, 9. [Crossref]
- Cheng, C. H.; Su, Y. L.; Ma, H. L.; Deng, Y. Q.; Feng, J.; Chen, X. L.; Jie, Y. K.; Guo, Z. X.; *Chemosphere* **2020**, 239, 124668. [Crossref]
- Lv, J.; Cao, T.; Ji, C.; Cong, M.; Zhao, J.; Wu, H.; *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2019**, 184, 109661. [Crossref]
- Van Loon, A. J. M.; Botterweck, A. A. M.; Goldbohm, R. A.; Brants, H. A. M.; Van Klaveren, J. D.; Van Den Brandt, P. A.; *Br. J. Cancer* **1998**, 78, 129. [Crossref]
- Knobeloch, L.; Salna, B.; Hogan, A.; Postle, J.; Anderson, H.; *Environ. Health Perspect.* **2000**, 108, 675. [Crossref]
- Badhan, J.; Pratibha; Rajput, J. K.; *J. Electroanal. Chem.* **2020**, 878, 114605. [Crossref]
- Amanulla, B.; Palanisamy, S.; Chen, S. M.; Chiu, T. W.; Velusamy, V.; Hall, J. M.; Chen, T. W.; Ramaraj, S. K.; *Sci. Rep.* **2017**, 7, 1. [Crossref]
- Moravský, L.; Troška, P.; Klas, M.; Masár, M.; Matejčík, Š.; *Contrib. Plasma Phys.* **2020**, 60, 14. [Crossref]
- Connolly, D.; Paull, B.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 441, 53. [Crossref]
- Kodamatani, H.; Yamazaki, S.; Saito, K.; Tomiyasu, T.; Komatsu, Y.; *J. Chromatogr. A* **2009**, 1216, 3163. [Crossref]
- Wang, X. F.; Fan, J. C.; Ren, R.; Jin, Q.; Wang, J.; *J. Sep. Sci.* **2016**, 39, 2263. [Crossref]
- Feng, X. Z.; Ferranco, A.; Su, X.; Chen, Z.; Jiang, Z.; Han, G. C.; *Sensors* **2019**, 19, 268. [Crossref]
- Wang, K.; Wu, C.; Wang, F.; Liu, C.; Yu, C.; Jiang, G.; *Electrochim. Acta* **2018**, 285, 128. [Crossref]
- Chen, H.; Yang, T.; Liu, F.; Li, W.; *Sens. Actuators, B* **2019**, 286, 401. [Crossref]
- Zhang, Y.; Zhang, Y.; Zhu, H.; Li, S.; Jiang, C.; Jonathan, R.; *J. Alloys Compd.* **2019**, 780, 98. [Crossref]
- Liu, L.; Liu, L.; Wang, Y.; Ye, B.; *Talanta* **2019**, 199, 478. [Crossref]
- Xu, Q.; Qiu, R.; Jiang, H.; Wang, X.; *J. Electroanal. Chem.* **2019**, 839, 247. [Crossref]
- Gao, F.; Hu, Y.; Gong, Z.; Liu, T.; Gong, T.; Liu, S.; Zhang, C.; Quan, L.; Kaveendran, B.; Pan, C.; *Mater. Sci. Eng., C* **2019**, 104, 109947. [Crossref]
- Qu, J.; Dong, Y.; Wang, Y.; Xing, H.; *Sensing and Bio-Sensing Research* **2015**, 3, 74. [Crossref]
- Negm, N. A.; Hefni, H. H. H.; Abd-Elaal, A. A. A.; Badr, E. A.; Abou Kana, M. T. H.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 152, 681. [Crossref]
- Rinaudo, M.; *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 603. [Crossref]
- Barbosa, H. F. G.; Attjioui, M.; Ferreira, A. P. G.; Moerschbacher, B. M.; Cavalheiro, E. T. G.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, 145, 417. [Crossref]
- El-Razek, S. E. A.; El-Gamasy, S. M.; Hassan, M.; Abdel-Aziz, M. S.; Nasr, S. M.; *J. Mol. Struct.* **2020**, 1203, 127381. [Crossref]
- De, A.; Ray, H. P.; Jain, P.; Kaur, H.; Singh, N.; *J. Mol. Struct.* **2020**, 1199, 126901. [Crossref]
- Barbosa, H. F. G.; Attjioui, M.; Leitão, A.; Moerschbacher, B. M.; Cavalheiro, E. T. G.; *Carbohydr. Polym.* **2019**, 220, 1. [Crossref]
- de Araújo, E. L.; Barbosa, H. F. G.; Dockal, E. R.; Cavalheiro, E. T. G.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, 95, 168. [Crossref]
- Antony, R.; Arun, T.; Manickam, S. T. D.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2019**, 129, 615. [Crossref]
- Madhuchandra, H. D.; Swamy, B. E. K.; *Mater. Sci. Energy Technol.* **2019**, 2, 697. [Crossref]
- Šišoláková, I.; Hovancová, J.; Oriňáková, R.; Oriňák, A.; Trnková, L.; Trísková, I.; Farka, Z.; Pastucha, M.; Radoňák, J.; *J. Electroanal. Chem.* **2020**, 860, 113881. [Crossref]
- Saghatforoush, L.; Hasanzadeh, M.; Shadjou, N.; Khalilzadeh, B.; *Electrochim. Acta* **2011**, 56, 1051. [Crossref]
- Vadivel, T.; Dhamodaran, M.; Kulathooran, S.; Kavitha, S.; Amirthaganesan, K.; Chandrasekaran, S.; Ilayaraja, N.; Senguttuvan, S.; *Carbohydr. Res.* **2020**, 487, 107878. [Crossref]
- Castro, A. S.; de Menezes, M. M. T.; Alves, G. M.; de Oliveira, M. F.; *Microchem. J.* **2020**, 153, 104399. [Crossref]
- Cano, A.; Rodríguez-Hernández, J.; Reguera, L.; Rodríguez-Castellón, E.; Reguera, E.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019**, 2019, 1724. [Crossref]
- Ramasamy, B.; Ghosh, P.; *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 1448. [Crossref]
- de Medeiros, W. M. T. Q.; de Medeiros, M. J. C.; Carvalho, E. M.; de Lima, J. A.; da Oliveira, V. S.; de Pontes, A. C. F. B.; da Silva, F. O. N.; Ellena, J. A.; de Rocha, H. A. O.; de Sousa, E. H. S.; de Pontes, D. L.; *RSC Adv.* **2018**, 8, 16873. [Crossref]
- El-Reash, G. A.; El-Ayaan, U.; Gabr, I. M.; El-Rachawy, E. B.; *J. Mol. Struct.* **2010**, 969, 33. [Crossref]

38. Li, X.; Jiang, J. H.; Xiao, S. X.; Gu, H. W.; Li, C. H.; Ye, L. J.; Li, X.; He, D. G.; Yao, F. H.; Li, Q. G.; *Thermochim. Acta* **2014**, *575*, 291. [Crossref]
39. Signini, R.; Campana Filho, S. P.; *Polimeros* **1998**, *8*, 63. [Crossref]
40. Jagadish, R. S.; Divyashree, K. N.; Viswanath, P.; Srinivas, P.; Raj, B.; *Carbohydr. Polym.* **2012**, *87*, 110. [Crossref]
41. Pradeepa, S. M.; Naik, H. S. B.; Kumar, B. V.; Priyadarsini, K. I.; Barik, A.; Naik, T. R. R.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2013**, *101*, 132. [Link] acessado em 16/01/2023
42. Gavalyan, V. B.; *Carbohydr. Polym.* **2016**, *145*, 37. [Crossref]
43. Braz, E. M. A.; Silva, S. C. C.; Brito, C. A. R. S.; Brito, L. M.; Barreto, H. M.; Carvalho, F. A. A.; Santos, L. S.; Lobo, A. O.; Osajima, J. A.; Sousa, K. S.; Silva Filho, E. C.; *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *240*, 122053. [Crossref]
44. González-Baró, A. C.; Pis-Diez, R.; Franca, C. A.; Torre, M. H.; Parajón-Costa, B. S.; *Polyhedron* **2010**, *29*, 959. [Crossref]
45. Thandapani, G.; Prasad, P. S.; Sudha, P. N.; Sukumaran, A.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2017**, *104*, 1794. [Crossref]
46. Baran, T.; Menteş, A.; Arslan, H.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2015**, *72*, 94. [Crossref]
47. Hamed, A. A.; Abdelhamid, I. A.; Saad, G. R.; Elkady, N. A.; Elsabee, M. Z.; *Int. J. Biol. Macromol.* **2020**, *153*, 492. [Crossref]
48. Tavares, E. A.; de Medeiros, W. M. T. Q.; Pontes, T. P. A.; Barbosa, M. M.; de Araújo, A. A.; de Araújo, R. F.; Figueiredo, J. G.; Leitão, R. C.; Martins, C. S.; da Silva, F. O. N.; Pontes, A. C. F. B.; Pontes, D. L.; de Medeiros, C. A. C. X.; *Front. Pharmacol.* **2019**, *9*, 1. [Crossref]
49. Caro, C. A.; Cabello, G.; Landaeta, E.; Pérez, J.; González, M.; Zagal, J. H.; Lillo, L.; *J. Coord. Chem.* **2014**, *67*, 4114. [Crossref]
50. Wang, Q.; Bi, C. F.; Fan, Y. H.; Zhang, X.; Zuo, J.; Liu, S. B.; *Russ. J. Coord. Chem.* **2011**, *37*, 228. [Crossref]
51. Kianfar, A. H.; Keramat, L.; Dostani, M.; Shamsipur, M.; Roushani, M.; Nikpour, F.; *Spectrochim. Acta, Part A* **2010**, *77*, 424. [Crossref]
52. Antony, R.; David, S. T.; Saravanan, K.; Karuppasamy, K.; Balakumar, S.; *J. Mol. Struct.* **2013**, *1050*, 53. [Crossref]
53. Parsaei, M.; Asadi, Z.; Khodadoust, S.; *Sens. Actuators, B* **2015**, *220*, 1131. [Crossref]
54. Kung, C.; Chang, T.; Chou, L.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Ho, K.; *Electrochem. Commun.* **2015**, *58*, 51. [Crossref]
55. Ahammad, A. J. S.; Rani, P.; Shaheen, S.; Islam, T.; Hasan, M.; Ameen, M.; Qasem, A.; Odhikari, N.; Sarker, S.; Min, D.; Aziz, A.; *J. Electroanal. Chem.* **2019**, *832*, 368. [Crossref]
56. Wang, X.; Tan, W.; Ji, H.; Liu, F.; Wu, D.; Ma, J.; *Sens. Actuators, B* **2018**, *264*, 240. [Crossref]
57. Skoog, D.; West, D.; Holler, J.; Crouch, S.; *Fundamentos de Química Analítica*, 1ª ed.; Cengage: São Paulo, 2006.
58. Mani, V.; Periasamy, A. P.; Chen, S.; *Electrochem. Commun.* **2012**, *17*, 75. [Crossref]
59. Pham, X. H.; Li, C. A.; Han, K. N.; Huynh-Nguyen, B. C.; Le, T. H.; Ko, E.; Kim, J. H.; Seong, G. H.; *Sens. Actuators, B* **2014**, *193*, 815. [Crossref]
60. Rijjian, M.; Xuehua, W.; Yuan, Q.; Yan, X.; Su, T.; Feng, Y.; Lv, L.; Zhou, C.; Hong, P.; Sun, S.; Wang, Z.; Li, C.; *Sensors* **2018**, *18*, 1896. [Crossref]