

## ELETRODO ÍON-SELETIVO PARA DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE ALUMÍNIO(III) EM MEIO DE FLUORETO

Evandro Piccin e Orlando Fatibello-Filho\*

Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP

Luiz Antonio Ramos

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 13/11/03; aceito em 26/3/04; publicado na web em 27/07/04

ION-SELECTIVE ELECTRODE FOR POTENTIOMETRIC DETERMINATION OF ALUMINIUM(III) IN FLUORIDE MEDIUM. The construction and analytical evaluation of a coated graphite Al(III) ion-selective electrode, based on the ionic pair formed between the  $\text{Al}(\text{F})_n^{3-n}$  anion and tricaprylylmethylammonium cation (Aliquat 336S) incorporated on a poly(vinylchloride) (PVC) matrix membrane are described. A thin membrane film of this ionic pair and dibutylphthalate (DBPh) in PVC was deposited directly on a cylindrical graphite rod (2 cm length x 0.5 cm diameter) attached to the end of a glass tube using epoxy resin. The membrane solution was prepared by dissolving 40% (m/m) of PVC in 10 mL of tetrahydrofuran following addition of 45% (m/m) of DBPh and 15% (m/m) of the ionic pair. The effect of membrane composition, fluoride concentration, and several concomitants as potential interferences on the electrode response were investigated. The aluminium(III) ion-selective electrode showed a linear response ranging from  $1.4 \times 10^{-4}$  to  $1.0 \times 10^{-2}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , a detection limit of  $4.0 \times 10^{-5}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , a slope of  $-54.3 \pm 0.2$  mV  $\text{dec}^{-1}$  and a lifetime of more than 1 year (over 3000 determinations for each membrane). The slope indicates that the ion-selective electrode responds preferentially to the  $\text{Al}(\text{F})_4^-$  species. Application of this electrode for the aluminium(III) determination in stomach anti-acid samples is reported.

Keywords: aluminium(III) determination; ion-selective electrode; potentiometry.

### INTRODUÇÃO

O alumínio é o terceiro elemento mais abundante na crosta terrestre e sua presença em vegetais, na água e em rochas é facilmente verificada. Em vista disso, cerca de 10 a 100 mg desse elemento são ingeridas diariamente pelo ser humano. Embora essa quantidade pareça alta, nem toda ela atinge a corrente sanguínea, pois uma pequena parte é reabsorvida pelos rins<sup>1</sup>. Sua concentração média no sangue está em torno de  $7 \mu\text{g L}^{-1}$ .

Compostos de alumínio(III) são empregados em formulações farmacêuticas, principalmente para auxiliar no controle de distúrbios gastrointestinais. Ademais, possuem efeito antiinflamatório, atividade antibacteriana e reguladora do metabolismo de lipídios (colesterol e triglicérides) no organismo. Entretanto, o uso excessivo de formulações contendo alumínio(III) pode trazer conseqüências negativas ao sistema ósseo, pela influência que o mesmo pode causar ao metabolismo do cálcio e do fosfato. Além disso, estudos comprovaram um acúmulo considerável de alumínio no cérebro de pacientes com mal de Alzheimer<sup>2</sup>.

Essas atividades biológicas do alumínio acarretam a necessidade do desenvolvimento de métodos precisos, simples, rápidos e de baixo custo para sua determinação, que é comumente realizada por espectrofotometria<sup>3,4</sup>, absorção<sup>5</sup> e emissão atômica<sup>6</sup>, fluorimetria<sup>7</sup> e voltametria<sup>8</sup>. Quase não se observa o emprego de eletrodos íon-seletivos para a determinação de alumínio(III)<sup>9,10</sup>.

A química de complexos metálicos tem contribuído para o desenvolvimento de eletrodos íon-seletivos, visando a determinação

potenciométrica de cátions metálicos polivalentes<sup>11,12</sup>. No presente trabalho, desenvolveu-se um eletrodo potenciométrico, sensível a alumínio(III) em meio de fluoreto, pelo recobrimento de um tarugo de grafite com o par iônico formado entre o cátion tricaprilmetilamônio (Aliquat 336S) e o ânion  $\text{Al}(\text{F})_n^{3-n}$  em matriz de PVC e o plastificante dibutilftalato (DBF). O par iônico foi obtido extraindo-se o(s) complexo(s) fluoralumínio(III) da solução aquosa com o extrator aniônico Aliquat 336S dissolvido em clorofórmio.

Estudou-se o efeito da composição da membrana (par iônico, plastificante e PVC), da concentração do íon fluoreto no meio e de interferentes em potencial sobre sua resposta. Após otimização do eletrodo, esse foi empregado com sucesso na determinação de alumínio(III) em diversos medicamentos.

### PARTE EXPERIMENTAL

#### Equipamentos

As medidas potenciométricas foram feitas a  $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$  em banho termostatizado. Utilizou-se um pHmetro da Micronal, mod B374, com precisão de 0,1 mV e um eletrodo de referência de Ag/AgCl, modelo R684 da Analion, com dupla junção.

As adições das soluções de referência à célula potenciométrica, para obtenção das curvas analíticas e análises das amostras, foram feitas com o auxílio de bureta de pistão da Metrohm, modelo E274.

Utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica com chama modelo AA 12/1475 da Varian, nas determinações dos teores de alumínio nas amostras, para comparação com os teores de alumínio obtidos empregando-se o método proposto.

\*e-mail: bello@dq.ufscar.br

## Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade analítica, e foram utilizados diretamente, sem purificações adicionais. As soluções foram preparadas com água purificada em sistema Milli-Q e armazenadas em recipientes plásticos previamente descontaminados com solução de ácido nítrico 0,2 mol L<sup>-1</sup>.

A solução estoque de Al(III) 0,50 mol L<sup>-1</sup>, utilizada no preparo das soluções para a síntese do par iônico, otimização experimental e análise das amostras, foi preparada dissolvendo-se um padrão metálico (Aldrich) em ácido sulfúrico concentrado.

A solução estoque de F<sup>-</sup> 1,0 mol L<sup>-1</sup> foi preparada a partir do sal NaF (Merck). As demais soluções de F<sup>-</sup>, nas concentrações de 0,05, 0,10 e 0,50 mol L<sup>-1</sup>, foram preparadas pela diluição da solução estoque.

As soluções de cloreto de tricaprilimetilamônio (Aliquat 336S, CH<sub>3</sub>N[(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>3</sub>Cl) 0,10 mol L<sup>-1</sup> foram preparadas dissolvendo-se 1,010 g do composto (Aldrich) em 25 mL de clorofórmio.

Reagentes como tetraidrofurano (Merck), cloreto de polivinila (PVC) (Aldrich) e dibutilftalato (Analyticals) foram utilizados sem purificações adicionais.

## Preparação do par iônico

Foram agitados durante 10 min em funil de separação, 25 mL de solução clorofórmica de cloreto de tricaprilimetilamônio (Aliquat 336S) 0,10 mol L<sup>-1</sup> com 25 mL de solução aquosa de Al<sup>3+</sup> 0,10 mol L<sup>-1</sup> contendo fluoreto de sódio em diversas concentrações (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>). Para cada uma dessas soluções, após a separação das fases, a fase orgânica contendo o par iônico formado entre o cátion tricaprilimetilamônio e o ânion Al(F)<sub>n</sub><sup>3-n</sup> foi seca com sulfato de sódio anidro e o clorofórmio evaporado em um rotaevaporador, obtendo-se assim o par iônico na forma sólida. O teor de Al<sup>3+</sup> na fase aquosa (não extraído) foi determinado empregando-se o espectrômetro de absorção atômica, sendo o rendimento de extração calculado para cada concentração de fluoreto.

## Preparação da membrana seletiva

Dissolveu-se o PVC em tetraidrofurano sob agitação, seguida da adição do plastificante dibutilftalato (DBF) e do par iônico, em composições percentuais m/m conhecidas.

Prepararam-se quatro membranas de composição percentual (m/m) fixa de PVC em 40%, variando-se as composições do par iônico e do plastificante DBF em: a) par iônico 5% e DBF 55%; b) par iônico 10% e DBF 50%; c) par iônico 15% e DBF 45%; d) par iônico 20% e DBF 40%.

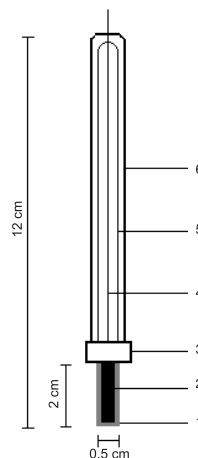
## Construção do eletrodo

O eletrodo, como mostrado na Figura 1, constitui-se de uma barra cilíndrica de grafite (2 cm de comprimento x 0,5 cm de diâmetro) recoberta pela membrana seletiva, fixo em um tubo de vidro preenchido com resina epóxi e com um fio de cobre para contato elétrico.

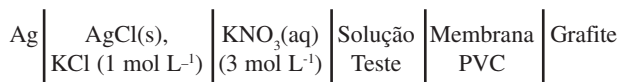
O recobrimento da grafite com a membrana seletiva foi feito mergulhando-se a mesma 5 vezes, em intervalos de 20 min, nas soluções de tetraidrofurano contendo o material ativo, preparado em diferentes composições m/m como descrito anteriormente.

Após total evaporação do solvente e conseqüente rigidez das membranas, os eletrodos foram ativados por 1 h em solução de Al(III) 0,01 mol L<sup>-1</sup> em meio de fluoreto de sódio 0,10 mol L<sup>-1</sup>, antes de serem empregados.

A célula eletroquímica utilizada para as medidas de potencial foi



**Figura 1.** Esquema do eletrodo de grafite recoberto com membrana sensível a alumínio(III): 1) membrana seletiva; 2) barra cilíndrica de grafite; 3) anel de silicone; 4) contato elétrico (fio de cobre); 5) preenchimento de resina epóxi e 6) suporte de vidro



## Preparação das amostras

O alumínio (III) foi determinado em amostras de antiácidos, na forma de drágeas, adquiridas em farmácias locais e comercializadas como Pepsamar® (Sanofi-Synthelabo Ltda, Rio de Janeiro - RJ), Superhisth® (Eurofarma Laboratórios Ltda, São Paulo - SP) e Engov® (DM Indústria Farmacêutica, Barueri - SP).

Dez comprimidos de cada amostra foram macerados e uma massa acuradamente medida entre 500-600 mg foi transferida para um béquer de 50 mL contendo 5,0 mL de ácido sulfúrico 5,0 mol L<sup>-1</sup>. Aqueceu-se a mistura até completa digestão da amostra e, em seguida, adicionaram-se 10 mL de peróxido de hidrogênio concentrado (Synth) (oxidante) mantendo o aquecimento em ebulição por mais 10 min. Ajustou-se o pH da solução em 3,0, sendo em seguida transferida para um balão volumétrico de 500 mL e o volume completado com água destilada. Alíquotas dessa solução foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL e o volume completado com solução de fluoreto de sódio 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Otimização do eletrodo

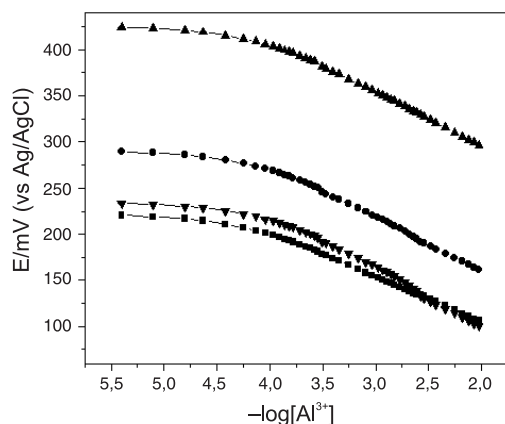
Inicialmente estudou-se o efeito da concentração de íons fluoreto (0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1,0 mol L<sup>-1</sup>) sobre a extração de Al<sup>3+</sup> 0,1 mol L<sup>-1</sup> com solução de cloreto de tricaprilimetilamônio (Aliquat 336S) 0,10 mol L<sup>-1</sup> em clorofórmio. O rendimento da extração de alumínio(III) aumentou até a concentração de fluoreto 0,8 mol L<sup>-1</sup>, mantendo-se constante para a solução de fluoreto 1,0 mol L<sup>-1</sup> (em torno de 99%). Sendo assim, selecionou-se a concentração de 0,8 mol L<sup>-1</sup> desse ânion para o preparo da solução do material ativo do eletrodo.

Em seguida, avaliou-se o desempenho analítico do eletrodo seletivo a alumínio(III), estudando-se o efeito da composição da membrana seletiva e da concentração de íons fluoreto na célula potenciométrica sobre o sinal analítico.

O efeito da composição da membrana seletiva sobre a resposta do

eletrodo foi estudado em quatro diferentes composições percentuais (m/m) do par iônico. Para isso, fixou-se a proporção de PVC em 40%, variando as composições do par iônico e do plastificante DBF em: a) par-iônico 5% e DBF 55%; b) par iônico 10% e DBF 50%; c) par iônico 15% e DBF 45%; d) par iônico 20% e DBF 40%. A Figura 2 apresenta as curvas analíticas obtidas com cada um dos eletrodos contendo as composições de 5, 10, 15 e 20% (m/m) do par iônico e na Tabela 1 são apresentados o intervalo linear de concentração de  $\text{Al}^{3+}$ , os coeficientes angulares (mV/década), limites de detecção e coeficientes de correlação para cada uma das composições estudadas. A maior inclinação e melhor correlação linear foram obtidas empregando-se o eletrodo íon-seletivo de composição 15% (m/m) de par iônico, 45% (m/m) de DBF e 40% (m/m) de PVC, sendo assim selecionado para os estudos posteriores. Ademais, nessa composição o eletrodo apresentou maior estabilidade e menor tempo de resposta. Cabe também observar que a linearidade e os limites de detecção obtidos com cada um desses eletrodos não variaram significativamente.

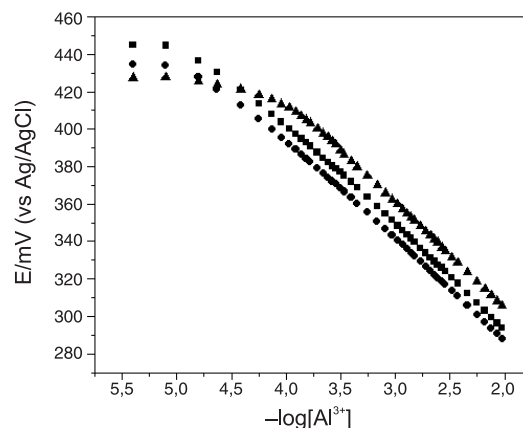
O efeito da concentração de íons fluoreto sobre a resposta potenciométrica do eletrodo foi estudada em três diferentes concentrações: 0,050; 0,10 e 0,50 mol L<sup>-1</sup>. Como mostrado na Figura 3 e na



**Figura 2.** Efeito da composição da membrana seletiva sobre a resposta potenciométrica do eletrodo íon-seletivo a alumínio(III). Proporções (m/m) de par-iônico: ■, 5%; ●, 10%; ▲, 15% e ▼, 20%. Solução de NaF 0,10 mol L<sup>-1</sup>

Tabela 2, há um pequeno aumento da inclinação, dentro do limite de erros, das curvas analíticas com o aumento da concentração de íons fluoreto, sendo que os limites de detecção foram praticamente os mesmos nas concentrações de fluoreto de 0,050 e 0,10 mol L<sup>-1</sup>. Cabe também observar que a maior linearidade foi alcançada na concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup> da solução de fluoreto de sódio. Embora na solução de NaF 0,50 mol L<sup>-1</sup> a curva analítica obtida apresentou um coeficiente angular ligeiramente superior ao coeficiente angular das demais curvas, o eletrodo apresentou menor tempo de vida e menor linearidade. O melhor compromisso entre estabilidade, linearidade e inclinação da reta (mV/década) foi obtido na concentração de 0,10 mol L<sup>-1</sup> de fluoreto, sendo essa então selecionada para a determinação dos teores de alumínio em medicamentos.

Os valores de inclinação, em mV/década, das curvas de potencial em função de  $-\log[\text{Al}^{3+}]$  para soluções de fluoreto estudadas (0,050; 0,10 e 0,50 mol L<sup>-1</sup>) foram, em média,  $-54,7 \pm 0,7$  mV, indicando assim que o eletrodo íon-seletivo responde preferencialmente às espécies  $\text{Al}(\text{F})_4^-$  em solução. Na concentração de fluoreto selecionada (0,10 mol L<sup>-1</sup>), o eletrodo íon-seletivo apresentou uma inclinação de  $-54,3 \pm 0,2$  mV/dec, como pode ser observado na Tabela 2.



**Figura 3.** Efeito da concentração de íons fluoreto sobre a resposta potenciométrica do eletrodo íon-seletivo a alumínio(III). Concentrações estudadas: ■, 0,050 mol L<sup>-1</sup>; ●, 0,10 mol L<sup>-1</sup> e ▲, 0,50 mol L<sup>-1</sup>

**Tabela 1.** Estudo do efeito da composição da membrana seletiva sobre a resposta potenciométrica do eletrodo íon-seletivo a alumínio(III)

Proporção de par-iônico (m/m)	Intervalo linear de concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Inclinação (mV/década)	LD (mol L <sup>-1</sup> )	r
5%	$1,7 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$-45,1 \pm 0,2$	$4,8 \times 10^{-5}$	0,9995
10%	$1,6 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$-53,9 \pm 0,3$	$5,9 \times 10^{-5}$	0,9984
15%	$1,4 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$-54,3 \pm 0,2$	$4,0 \times 10^{-5}$	0,9995
20%	$1,9 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$-47,9 \pm 0,6$	$7,4 \times 10^{-5}$	0,9982

n = 3, LD = Limite de detecção

**Tabela 2.** Estudo do efeito da concentração de íons fluoreto sobre a resposta potenciométrica do eletrodo íon-seletivo a alumínio(III)

Concentração de F <sup>-</sup> (mol L <sup>-1</sup> )	Intervalo linear de concentração (mol L <sup>-1</sup> )	Inclinação (mV/década)	LD (mol L <sup>-1</sup> )	r
0,050	$1,6 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$-54,1 \pm 0,3$	$5,1 \times 10^{-5}$	0,9994
0,10	$1,4 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$-54,3 \pm 0,2$	$4,0 \times 10^{-5}$	0,9995
0,50	$2,1 \times 10^{-4} - 1,0 \times 10^{-2}$	$-55,8 \pm 0,2$	$6,8 \times 10^{-5}$	0,9984

n = 3, LD = Limite de detecção

### Estudo de interferentes em potencial

O efeito dos excipientes ácido ascórbico, ácido acetilsalicílico, maleato de clorfenamina, hidróxido de magnésio, carbonato de cálcio e cafeína nas concentrações encontradas nas formulações farmacêuticas não interferiram no procedimento proposto. Além desses compostos, foi estudado o efeito dos ânions: sulfato, oxalato, tiocianato, fosfato e citrato. Nenhum desses ânions em concentrações de 2:1 (ânion:alumínio(III)) causou alguma interferência na resposta potenciométrica. Dos seguintes cátions estudados: Na(I), K(I), Mg(II), Ca(II) e Fe(III) em concentrações equimolares com Al(III) em solução de fluoreto  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , apenas Fe(III) apresentou interferência significativa de +26%. Esse efeito já era previsto, uma vez que os ânions fluoreto complexam também os íons Fe(III), alterando assim parcialmente o equilíbrio de complexação do Al(III) com esse ânion.

### Características analíticas e análise de amostras

O eletrodo íon-seletivo a alumínio apresentou um tempo de resposta de 100 e 65 s para soluções de alumínio (III) nas concentrações de  $2,0 \times 10^{-4}$  e  $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em solução de fluoreto  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , respectivamente.

No estudo de adição e recuperação, recuperações variando de 98,3 a 102,8% de alumínio(III) em 3 amostras de antiácidos foram obtidas (n=6). Nesse estudo, adições de soluções de alumínio(III) nas concentrações de  $1,5 \times 10^{-4}$ ,  $5,0 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  foram feitas em cada solução de amostra.

O eletrodo apresentou um desvio padrão relativo menor ou igual a 3,5% para soluções de alumínio(III)  $1,5 \times 10^{-4}$ ,  $1,0 \times 10^{-3}$  e  $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  (n=6).

Empregando-se as melhores condições experimentais, determinou-se a concentração de alumínio(III) ( $\text{mg g}^{-1}$ ), pelo método de adição múltipla de padrões, nos produtos farmacêuticos Pepsamar®, Superhith® e Engov®. A Tabela 3 apresenta os teores de alumínio(III) obtidos pelo procedimento proposto e aqueles obtidos por espectrometria de absorção atômica de chama. Os teores de alumínio(III) encontrados empregando-se o procedimento proposto e os encontrados empregando o procedimento FAAS foram concordantes a um nível de confiança de 95%, estando os erros relativos dentro de um intervalo de erros aceitável.

**Tabela 3.** Determinação de alumínio(III) em produtos farmacêuticos pelo método potenciométrico proposto e por FAAS

Amostras	Alumínio(III) $\text{mg g}^{-1}$		Erro Relativo %
	FAAS	Potenciométrico	
Engov	$56,2 \pm 0,7$	$56,4 \pm 0,7$	+ 0,4
Pepsamar	$127 \pm 1$	$125 \pm 2$	- 1,6
Superhith	$35,7 \pm 0,4$	$35,2 \pm 0,5$	- 1,4

n = 6

### CONCLUSÕES

O procedimento analítico proposto tem como característica principal a simplicidade operacional e baixo custo. O eletrodo íon-seletivo usado na determinação de alumínio(III) é de configuração convencional e de fácil construção, responde com eficiência e rapidez, e apresenta boa repetibilidade (r.s.d. < 3,5%, n = 6). Ademais, apresenta faixa linear de resposta bastante ampla ( $1,4 \times 10^{-4}$  a  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ), com limite de detecção de  $4,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ . Dessa forma, a metodologia proposta poderá ser uma alternativa aos métodos de determinação de alumínio(III) em fármacos.

### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à CAPES pela bolsa de mestrado de E. Piccin.

### REFERÊNCIAS

- Pereira, M. S. S.; Reis, B. F.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 931.
- Zareba, S.; Melke, J.; *Pharm. Acta. Helv.* **2000**, 74, 361.
- Sombra, L.; Luconi, M.; Silva, M. F.; Olsina, R. A.; Fernandez, L.; *Analyst* **2001**, 126, 1172.
- Honorato, R. S.; Carneiro, J. M. T.; Zagatto, E. A. G.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 441, 309.
- Kenduzler, E.; Turker, A. R.; *Anal. Chim. Acta* **2003**, 480, 259.
- Quinonero, J.; Mongay, C.; de la Guardia, M.; *Microchem. J.* **1991**, 43, 213.
- Al-Kindy, S. M. Z.; Suliman, F. O.; Salama, S.B.; *Microchem. J.* **2003**, 74, 173.
- Liu, J.; Wang, X.; Chen, G.; Gan, N.; Bi, S.; *Analyst* **2001**, 126, 1404.
- Saleh, M. B.; Hassan, S. S. M.; Gaber, A. A. A.; Kream, N. A. A.; *Anal. Chim. Acta* **2001**, 434, 247.
- Abbaspour, A.; Esmailbeig, A. R.; Jarrahpour, A. A.; Khajeh, B.; Kia, R.; *Talanta* **2002**, 58, 397.
- Teixeira, M. F. S.; Pinto, A. Z.; Fatibello-Filho, O.; *Talanta* **1997**, 45, 249.
- Teixeira, M. F. S.; Bueno, P. R.; Fatibello-Filho, O.; *Quim. Nova* **1994**, 17, 124.