

Determinação voltamétrica de ricina usando eletrodos de carbono e de diamante dopado com boro

A. S. Lourenço⁽¹⁾, D. J. E. da Costa⁽¹⁾, E. P. de Medeiros⁽²⁾, G. R. Salazar-Banda⁽³⁾, V. B. Nascimento⁽⁴⁾, M. C. U. de Araújo⁽¹⁾, W. F. Ribeiro⁽⁵⁾

1. Universidade Federal da Paraíba, João pessoa, PB, Brasil.
2. EMBRAPA Algodão, Campina Grande, PB, Brasil.
3. Instituto de Tecnologia e Pesquisa, Universidade Tiradentes, SE, Brasil. PB, Brasil.
4. Universidade Federal Rural de Pernambuco, PE, Brasil.
5. Universidade Federal da Paraíba, Rio Tinto, PB, Brasil.

anabel_np@hotmail.com

Extraída do endosperma da semente da mamona, solúvel em água e extremamente tóxica (animais, insetos e humanos) com uso significativo para o tratamento do câncer e da AIDS, a ricina (RCA) é uma proteína fitotóxica mortal, constituída por duas cadeias peptídicas (RCA-A e RCA-B, cada uma com ≈ 30 kDa) ligadas covalentemente por uma ponte dissulfeto e formada pela combinação de resíduos de aminoácidos essenciais ^[1]. Analiticamente tem sido determinada por separações cromatográficas, biossensores, ensaios imunoquímicos e detecções amperométricas, cujas medidas possibilitam de forma alternativa o uso de métodos voltamétricos para sua determinação em matrizes complexas, uma vez que implicam menores custos e tempos de análise, elevada seletividade e sensibilidade.

Neste trabalho, a oxidação desta glicoproteína foi estudada por duas técnicas voltamétricas (voltametria cíclica – VC e voltametria de onda quadrada – VOQ; janela de potencial: 0,2 – 0,9 V) visando a determinação de traços de RCA em cultivares de mamoneira, empregando VOQ e os eletrodos de trabalho (ET) de carbono vítreo (ECV, $d = 3$ mm) e diamante dopado com boro (EDDB, $A_{geométrica} = 0,36$ cm²). As medições voltamétricas foram realizadas em uma célula eletroquímica composta por três eletrodos (ET, um eletrodo de referência Ag/AgCl e um fio de platina como contra eletrodo). Antes de cada medição eletroquímica, o ECV foi submetido a uma limpeza mecânica (spray de diamante (1 μ m)) e uma ativação eletroquímica (utilizando VC e ácido sulfúrico 0,1 mol L⁻¹) e o EDDB foi submetido a uma polarização anódica (+ 3 V por 60 s) seguida de uma polarização catódica (-3 V por 120 s) em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Amostras de RCA ($\approx 90\%$) foram extraídas e cedidas pela EMBRAPA Algodão-PB. Dois picos de oxidação ($E_{p,1} \approx + 0,4$ V e $E_{p,2} \approx + 0,8$ V) foram observados em uma solução aquosa com concentração de 12 μ mol L⁻¹ de RCA em tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ (pH 7,0) usando VC e VOQ acopladas a um ECV e um EDDB catodicamente polarizado, cujos centros eletroativos advêm dos aminoácidos constituintes da molécula da RCA. O processo P₂ é mais sensível, portanto empregado para estudos analíticos. Um máximo de corrente de pico foi observado em pH 7,0, com uma sobreposição de picos usando EDDB, optando-se pelo pH 1,0 (H₂SO₄ 0,1 mol L⁻¹) para seu uso. Assim, com a resposta monitorada por VOQ, duas metodologias foram desenvolvidas com dependências lineares de 0,4 até 2,0 μ mol L⁻¹ ($R^2 = 0,99$) e de 3,3 até 94 nmol L⁻¹ ($R^2 = 0,996$) para ECV (pH 7,0, frequência (50 s⁻¹), incremento (2 mV) e amplitude (50 mV)) e EDDB (pH 1,0, tempo de deposição em circuito aberto (120 s), frequência (35 s⁻¹), incremento (2 mV) e amplitude (50 mV)), respectivamente. Limites de detecção de 3,2 mg L⁻¹ (ECV) e 19 μ g L⁻¹ (EDDB) foram obtidos, com recuperações de 91% (33 nmol L⁻¹ de RCA) para EDDB em um extrato deslipidado de RCA.

Apesar da complexidade da molécula, tais resultados presumem o desenvolvimento de duas metodologias voltamétricas para controle de qualidade da RCA em amostras contaminadas, proposital ou não, usando diferentes eletrodos de trabalho. A superioridade do EDDB ^[2], combinada a sensibilidade da VOQ, conferiram excelente resposta voltamétrica do material pré-

XXXI Congreso Argentino de Química

25 al 28 de Octubre de 2016 Asociación Química Argentina

Sánchez de Bustamante 1749 – Ciudad de Buenos Aires – Argentina

The Journal of The Argentine Chemical Society Vol. 103 (1-2) January – December 2016 ISSN: 1852 -1207

Anales de la Asociación Química Argentina AAQAE 095 - 196

concentrado, facilitado pela adsorção. O uso de ECV requereu a renovação superficial entre cada medida.

Agradecimentos: CNPq, Capes e EMBRAPA Algodão.

Referências:

- [1] Ribeiro, W. F.; da Costa, D. J. E.; Lourenço, A. S.; Lopes, I. C.; de Medeiros, E. P.; Salazar-Banda, G. R.; do Nascimento V. B. e de Araújo M. C. U. *Analyst* 138 (2013) 4565.
- [2] Salazar Banda, G. R.; Einaga, Y. e Martinez-Huitle, C. A. *Int. J. Electrochem.* 2012, Article ID 548504, 1.