

Influência da composição de filmes de hexacianoferrato de metais na eletro-oxidação de ácido ascórbico

Buffon, E.^{1*}; Vasconcellos, M. L. S.¹; Profeti, D.¹; Profeti, L. P. R.¹

¹ Departamento de Química e Física, Universidade Federal do Espírito Santo, Alegre, ES, Brasil.

* e-mail: e_buffon@hotmail.com.br

Resumo

Neste trabalho, a oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico por filmes de hexacianoferrato de metais (M) (M = ferro(II), níquel(II) ou cobre(II)) foi investigada com o objetivo de comparar as atividades dos diferentes complexos. Os filmes de hexacianoferratos de metais foram preparados por voltametria cíclica sobre um eletrodo de carbono vítreo, a partir de soluções aquosas contendo o M^{2+} , o $Fe(CN)_6^{3-}$ e eletrólito suporte. Os resultados mostraram que a corrente de pico de oxidação do ácido ascórbico obtida com os filmes de hexacianoferrato de metais foi maior que aquela obtida com o eletrodo de carbono vítreo não modificado, na mesma condição de concentração. Contudo, o filme de hexacianoferrato de ferro oxidou o ácido ascórbico em potenciais inferiores, mostrando a melhor atividade catalítica.

Abstract

In this work, the electrocatalytic oxidation of ascorbic acid by metal (M) (M = iron(II), nickel(II) or copper(II)) hexacyanoferrate film was investigated in order to compare the activities of the different complexes. The metals hexacyanoferrate films were prepared successfully by cyclic voltammetry on a glassy carbon electrode from the mixing of M^{2+} , $Fe(CN)_6^{3-}$ and electrolyte aqueous solutions. The results showed that the ascorbic acid oxidation current peak on the metals hexacyanoferrate films was higher than on the unmodified glassy carbon electrode indicating the greater sensitivity, in the same concentration conditions. However, the iron hexacyanoferrate film oxidized the ascorbic acid at lower potentials, showing the better catalytic activity.

Keywords (Palavras chaves): Eletrodo Quimicamente Modificado, Hexacianoferrato de Metais, Ácido Ascórbico.

1. Introdução

A eletroanalítica é a área da química analítica que se caracteriza pelo estudo de reações que ocorrem na superfície de um eletrodo de trabalho através de técnicas eletroquímicas. Embora os eletrodos de trabalho frequentemente utilizados apresentem boa condutividade elétrica e estabilidade, estes materiais possuem baixa seletividade, baixa sensibilidade, efeito de envenenamento de sua superfície e cinética lenta de transferência dos elétrons envolvidos na reação, restringindo assim sua aplicabilidade em métodos eletroanalíticos [1-2].

Com o objetivo de contornar tais limitações destes materiais, atualmente busca-se modificar a superfície dos eletrodos de trabalho com substâncias específicas

para se obter melhores resultados durante as eletroanálises. Os chamados eletrodos quimicamente modificados (EQMs) são simples, bastantes versáteis e apresentam algumas vantagens sobre os eletrodos convencionais. Por estes motivos, têm sido empregados com eficiência no desenvolvimento de diversos métodos eletroanalíticos. Dentre as várias aplicações dos EQMs, destaca-se a utilização desses materiais como eletro-catalisadores da oxidação de algumas moléculas orgânicas que possuem um potencial de oxidação elevado em eletrodos convencionais, aumentando assim, a sensibilidade e seletividade das eletroanálises realizadas [4,5].

Os estudos no âmbito da eletrocatalise, assim como em qualquer outro processo catalítico, estão voltados para alcançar a redução da energia de ativação de

reações eletroquímicas e, conseqüentemente, a velocidade das reações. Nesse contexto, um analito que apresenta uma cinética lenta de transferência de elétrons em um eletrodo convencional, pode possuir uma interação com um EQM, através de reações redox, que permita que essa transferência ocorra de forma mais rápida e reduza o sobrepotencial de ativação para determinadas reações [6].

Dentre as várias espécies modificadoras de superfície de eletrodos, os íons hexacianoferratos (HCF^-) possuem destaque devido suas características em formar complexos com uma grande variedade dos metais de transição (M^{n+}), o que possibilita o desenvolvimento de diferentes compostos de hexacianoferrato de metais, os quais são capazes de interagir com espécies de interesse analítico [1-3].

Atualmente, há um grande interesse no desenvolvimento de métodos para a análise do ácido ascórbico (AA), devido seus efeitos benéficos ao organismo, além de sua aplicabilidade como antioxidante em produtos alimentícios, sendo suas propriedades redox umas das características químicas de maior interesse. Os métodos empregados para a determinação de vitamina C descritos na literatura utilizam eletrodos convencionais, porém a aplicabilidade destes eletrodos decresce com o uso repetitivo devido aos danos causados nesses materiais pelos produtos reacionais resultantes da oxidação destas espécies [4].

É conhecido que o AA pode formar complexos com os metais de transição, bem como reagir com o íon ferricianeto reduzindo-o [12]. Tais características indicam que os EQMs formados por filmes de hexacianoferratos de metais podem interagir com o ácido ascórbico (Vitamina C) e por este motivo podem ser utilizados no desenvolvimento de um método analítico para essa espécie.

Nesse contexto, esse trabalho consistiu em sintetizar filmes de hexacianoferrato de cobre (CuHCF), hexacianoferrato de níquel (NiHCF) e hexacianoferrato de ferro (FeHCF) sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo (CV) e realizar um estudo comparativo desses EQMs frente à oxidação da molécula de ácido ascórbico (AA).

2. Materiais e Métodos

O aparato experimental utilizado para a realização deste trabalho consiste numa célula eletroquímica composta por três eletrodos: um contra eletrodo constituído por um fio de platina, um eletrodo de referência de Ag/AgCl em KCl saturado e um eletrodo de trabalho de disco de carbono vítreo com 3 mm de diâmetro e aproximadamente $7,068 \text{ mm}^2$ de área. Para

todos os estudos eletroquímicos realizados utilizou-se um Potenciostato/Galvanostato AUTOLAB - PGSTAT 128N controlado pelo software GPES 4.9 conectado a um computador adequado.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram: KNO_3 ; $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$; $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$. Todos estes sendo de pureza analítica (PA) e todas as soluções foram preparadas utilizando água ultrapura obtida através do purificador de água MEGAPURITY - MEGA RO/UP.

Antes da modificação da superfície do eletrodo de CV, o mesmo foi submetido a sucessivos polimentos mecânicos com suspensão de alumina $0,05 \mu\text{m}$ até que a sua superfície adquirisse um aspecto espelhado. Após cada polimento o eletrodo era lavado com água ultrapura para retirar o excesso de alumina.

Para a preparação dos EQMs, utilizando a técnica de voltametria cíclica, a superfície do eletrodo de CV, previamente limpa, foi imersa numa célula eletroquímica contendo uma solução de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ e uma solução contendo o metal de interesse ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{FeCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), na razão molar de 1:1 entre $\text{HCF}^-:\text{M}^{n+}$. Todas as soluções utilizadas no processo de eletrossíntese foram preparadas em uma solução eletrolítica de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os filmes formados foram denominados de CuHCF , NiHCF e FeHCF .

Para a oxidação da molécula de AA ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), os EQMs eletrossintetizados foram imersos numa solução de AA ($4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) preparada numa solução eletrolítica de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e realizou-se uma varredura cíclica numa faixa de potencial adequada para cada complexo adsorvido na superfície do eletrodo de CV.

3. Resultados e Discussões

A primeira etapa deste trabalho consistiu na eletrossíntese dos compostos de coordenação CuHCF , NiHCF e FeHCF utilizando a técnica de voltametria cíclica. De acordo com Crespiho [7] essa técnica consiste no monitoramento da corrente em função do número de ciclos realizados, sendo que, a evolução da eletrodeposição do complexo na superfície do eletrodo de CV se manifesta com o aumento da corrente em forma de picos anódicos e/ou catódicos.

A Figura 1 mostra os voltamogramas cíclicos (VCs) obtidos durante a etapa de eletrossíntese do filme de CuHCF sobre a superfície do eletrodo de CV. Nessa etapa aplicou-se uma faixa de potencial de 0,4 V a 1,0 V numa velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

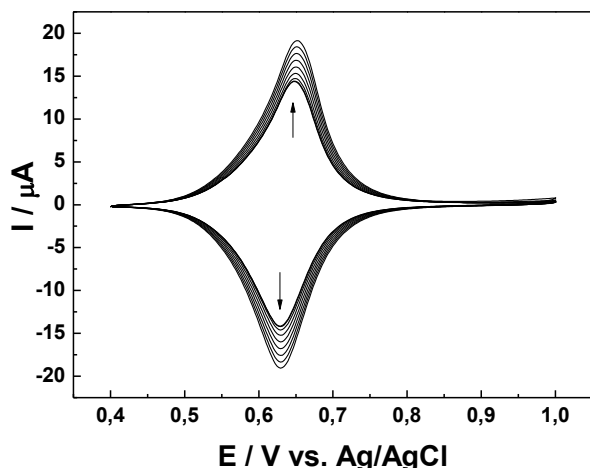
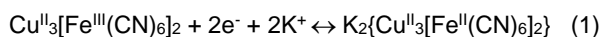


Figura 1: VCs obtidos durante a formação do filme de CuHCF sobre o eletrodo de CV aplicando-se uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Analisando a Figura 1 observa-se que há um aumento constante das correntes de pico anódica e catódica ao final de cada ciclo, indicando o crescimento do filme de CuHCF pelo processo de eletrodeposição. O comportamento eletroquímico do complexo sintetizado possui características semelhantes àqueles descritos na literatura por Castro *et al.* [8] e Gholivand *et al.* [9], onde são observados a presença de um pico anódico e um pico catódico reversíveis em aproximadamente 0,63 V, os quais correspondem a oxidação da espécie $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, presente na estrutura do complexo.

De acordo com Mattos e Gorton [10] os respectivos processos de oxidação e redução do filme de CuHCF podem ser descritos pela reação (1):



A Figura 2 mostra os voltamogramas cíclicos (VCs) obtidos durante a etapa de eletrossíntese do filme de NiHCF sobre a superfície do eletrodo de CV. Nessa etapa aplicou-se o potencial entre uma faixa de -0,2 V a 0,8 V numa velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

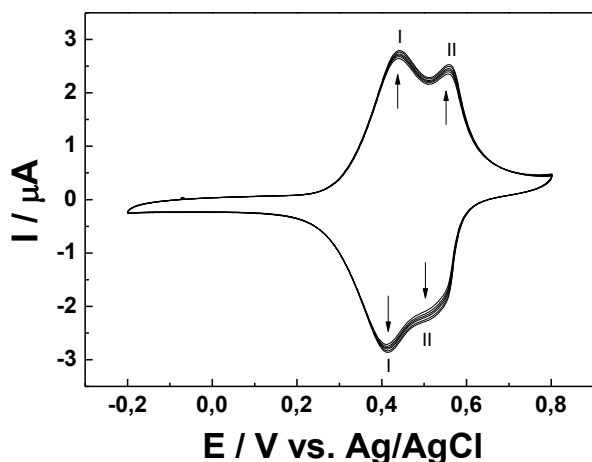
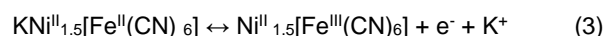
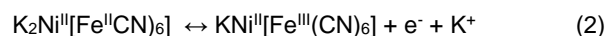


Figura 2: VCs obtidos durante a formação do filme de NiHCF sobre o

eletrodo de CV aplicando-se uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Analisando a Figura 2, observa-se o aumento das correntes de pico anódicas e das correntes de pico catódicas indicando a ocorrência do processo de eletrodeposição da espécie NiHCF sobre a superfície do eletrodo de CV. O perfil ciclo voltamétrico obtido para o complexo NiHCF é condizente com os trabalhos de Crespihlo [7] e Abbaspour *et al.* [1], onde observa-se um par de picos reversíveis em 0,40 V (I) e um par de picos reversíveis em 0,54 V (II).

De acordo com Abbaspour *et al.* [1], as reações 2 e 3 descrevem os processos redox ocorridos nos picos I e II respectivamente:



Contudo, observa-se nos estudos realizados por Crespihlo [7] que a velocidade de varredura pode influenciar no crescimento do filme, sendo notado apenas um par de picos redox em altas velocidades de varredura.

A Figura 3 mostra os voltamogramas cíclicos (VCs) obtidos durante a etapa de eletrossíntese do filme de FeHCF sobre a superfície do eletrodo de CV. Nessa etapa aplicou-se uma faixa de potencial de -0,2 V a 1,2 V numa velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

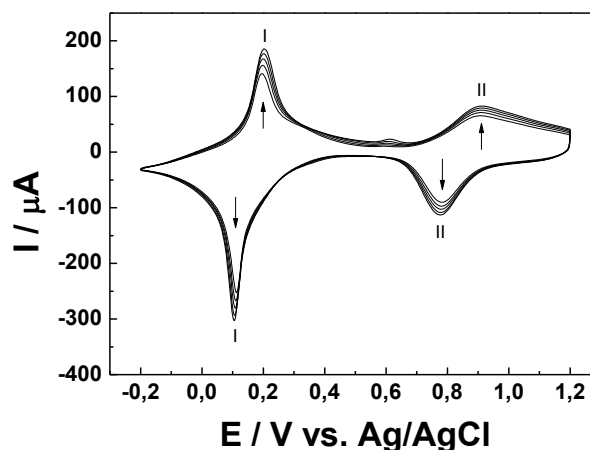


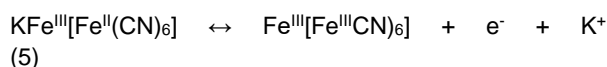
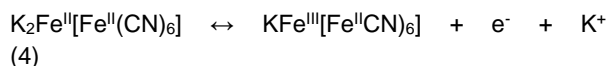
Figura 3: VCs obtidos durante a formação do filme de FeHCF sobre o eletrodo de CV aplicando-se uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Observa-se na Figura 3 o aumento tanto na corrente do par de picos parcialmente reversíveis em aproximadamente 0,2 V (picos I), como na corrente do outro par de picos parcialmente reversíveis em aproximadamente 0,9 V (picos II), indicando a ocorrência do processo de eletrodeposição da espécie FeHCF sobre a superfície do eletrodo de CV.

A presença desses pares de picos parcialmente reversíveis nestes potenciais para o complexo FeHCF está de acordo com o descrito por Crespilho [7] e Carvalho [12].

De acordo com Mattos e Gorton [10], no potencial próximo a 0,2 V ocorre a oxidação do branco da prússia (PW) em azul da prússia (PB) e no potencial próximo a 0,9 V ocorre a redução do azul da prússia (PB) em verde da prússia (PG).

Crespilho [7] descreve os processos redox ocorridos nos picos I e II pelas reações 4 e 5 respectivamente:



Analisando as reações 1, 2, 3, 4 e 5 observa-se que durante as reações de oxirredução, há a incorporação dos íons K^+ à estrutura dos filmes de CuHCF, NiHCF e FeHCF, fato que contribui para a neutralidade e estabilidade dos complexos eletrossintetizados [1-10].

Após a etapa de síntese dos compostos, os mesmos foram utilizados para oxidação da molécula de AA. Para esse estudo, os eletrodos foram imersos em uma célula eletroquímica contendo solução de AA ($4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) preparada em uma solução eletrolítica de KNO_3 0,1 mol L^{-1} . A técnica de voltametria cíclica foi aplicada em uma faixa de potencial adequada para cada complexo adsorvido na superfície do eletrodo de CV numa velocidade de varredura de potenciais de 20 mV s^{-1} .

Para fins comparativos, inicialmente foi obtido o perfil voltamétrico do AA somente sobre a superfície do eletrodo de CV. A Figura 4 apresenta os VCs para o eletrodo de CV na (A) ausência e na (B) presença da solução de AA $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

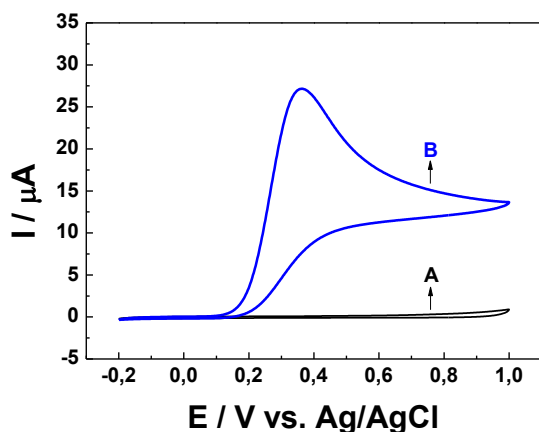
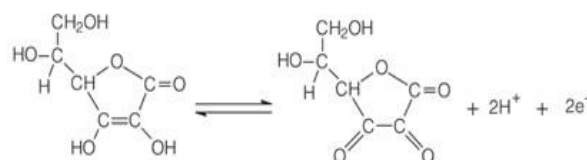


Figura 4:

VCs obtidos para o eletrodo de CV na (A) ausência de AA e na (B) presença de AA $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

O voltamograma cíclico A corresponde ao eletrodo convencional de CV somente na presença de uma solução eletrolítica de KNO_3 0,1 mol L^{-1} , onde o mesmo apresentou o comportamento característico de carregamento da dupla-camada elétrica com a ausência de processos faradaicos. O voltamograma cíclico indicado pela letra B corresponde ao eletrodo de CV na presença da solução eletrolítica de KNO_3 0,1 mol L^{-1} contendo AA $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, onde observa-se a presença de um pico irreversível bem definido em 0,363 V e 27,42 μA relativo a oxidação da molécula de AA.

A reação de oxidação do AA envolve a perda de dois elétrons e leva à formação do ácido deidroascórbico, conforme mostrado no Esquema 1.



Esquema 1: Oxidação do ácido ascórbico ao ácido deidroascórbico.

A Figura 5 mostra os VCs para o EQM com CuHCF na (A) ausência e na (B) presença da solução de AA $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Nesta figura observa-se que o perfil ciclovolamétrico do filme foi modificado pela presença do AA, indicando que há interação entre o filme de CuHCF com a molécula de AA. Comparando-se o processo de oxidação do AA sobre o eletrodo de CV (Figura 4) com o o perfil obtido sobre o filme de CuHCF, nota-se, principalmente, um aumento de aproximadamente 60 % no valor da corrente de pico de oxidação, no potencial de aproximadamente 0,4 V.

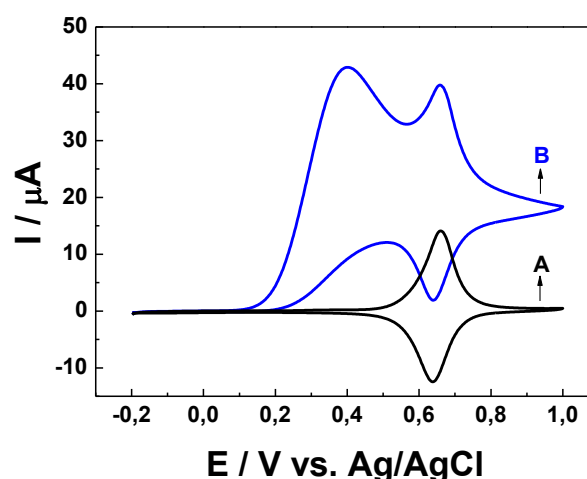


Figura 5: VCs obtidos para o EQM com CuHCF na (A) ausência de AA e na (B) presença de AA $4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, a uma velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} .

Com a finalidade de comparar a reatividade dos complexos metálicos para a oxidação do AA, experimentos de voltametria cíclica foram realizados

utilizando o eletrodo modificado com o filme de NiHCF na mesma condição anterior. O comportamento eletroquímico do filme de NiHCF também apresentou modificações na presença do AA, conforme mostrado na Figura 6, onde observa-se um aumento na corrente de pico de oxidação do AA, em 0,4 V, em torno de 85 % comparado ao valor obtido com o eletrodo de carbono vítreo para a mesma concentração. Além disso, a oxidação do AA mediada pelo filme de NiHCF forneceu valores de corrente de pico superior àquela obtida pelo filme de CuHCF na mesma condição.

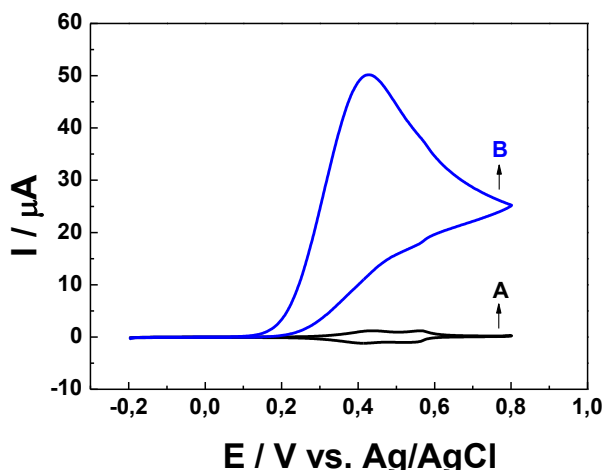


Figura 6: VCs obtidos para o EQM com NiHCF na (A) ausência de AA e na (B) presença de AA 4×10^{-3} mol L⁻¹, a uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹.

A eletrooxidação do AA foi realizada da mesma forma utilizando o eletrodo modificado com filme de FeHCF, sendo o comportamento ciclovoltamétrico mostrado na Figura 7. Nesta figura observa-se que o voltamograma cíclico do filme na presença de AA possui um aumento na corrente de pico anódica no potencial de 0,2 V, indicando que o processo de oxidação do AA ocorre neste potencial e, provavelmente, é catalisada pelo par redox [Fe(II)-CN-Fe(II)]/[Fe(II)-CN-Fe(III)]. Este comportamento corrobora com os dados encontrados na literatura, a qual descreve a oxidação química do AA pelo [Fe(CN)₆]³⁻ através de um mecanismo de transferência de elétrons por esfera externa [12-13].

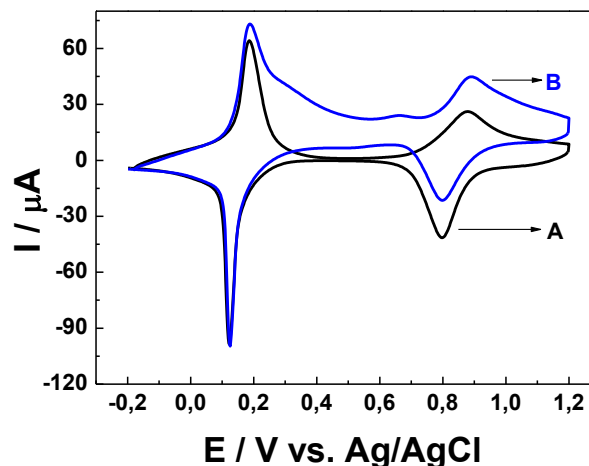


Figura 7: VCs obtidos para o EQM com FeHCF na (A) ausência de AA e na (B) presença de AA 4×10^{-3} mol L⁻¹ aplicando-se uma velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ numa faixa de potencial de -0,2V a 1,2V.

Comparando os voltamogramas cíclicos mostrados nas Figuras 4, 5, 6 e 7, observa-se que as correntes de pico obtidas no processo de oxidação do AA mediados pelos EQMs são superiores ao valor da corrente obtida com a utilização do eletrodo convencional de CV, para a mesma concentração. Este resultado comprova a maior sensibilidade dos EQMs à molécula de AA em relação ao eletrodo de CV, possibilitando assim, a aplicação desses materiais no desenvolvimento de um método analítico para determinação de AA. Além disso, ao analisar o potencial de pico de oxidação do AA obtido pelos filmes de CuHCF e NiHCF, nota-se que os mesmos não apresentaram diminuição considerável em relação ao eletrodo convencional de CV, sendo assim, não houve o efeito eletrocatalítico da reação de oxidação. Entretanto, com a utilização do EQM contendo FeHCF obteve-se uma diminuição considerável de potencial em relação ao eletrodo convencional de CV, indicando que o EQM com FeHCF eletrocatalisou a oxidação da molécula de AA em 175 mV.

De acordo com Mattos e Gorton [10] os processos eletrocatalíticos que ocorrem em potenciais inferiores possuem a vantagem de eliminar ou minimizar a possibilidade de atingir o potencial de espécies interferentes. Desta forma, tais condições são propícias para o desenvolvimento de sensores mais sensíveis ao analito de interesse, já que a atividade das espécies interferentes são minimizadas na superfície do EQM.

4. Conclusões

Através dos resultados obtidos comprovou-se que o método empregado foi adequado para a eletrossíntese dos filmes de CuHCF, NiHCF e FeHCF. Todos os experimentos de oxidação do AA realizados empregando os EQMs apresentaram uma resposta de corrente superior em relação ao valor de corrente obtido utilizando o eletrodo convencional de CV. Tais

características indicaram que os EQMs foram mais sensíveis para a oxidação do AA, sendo que o EQM com NiHCF apresentou uma maior sensibilidade à molécula de AA em relação aos demais EQMs eletrossintetizados.

Ao comparar os potenciais dos picos de oxidação do AA utilizando os EQMs contendo CuHCF e NiHCF notou-se que não houve uma diminuição significativa nos valores em relação ao CV. Por outro lado, o EQM contendo FeHCF apresentou valores de potencial de oxidação do AA inferiores aos outros materiais, indicando uma maior atividade catalítica deste eletrodo na oxidação da molécula de AA.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Espírito Santo (FAPES) e ao Programa Institucional de Iniciação Científica (PIIC) da Universidade Federal do Espírito Santo.

6. Referências

[1] - ABBASPOUR, A.; KHAJEHZADEH, A.; GHAFFARINEJAD, A. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.631, p.52–57, 2009.

[2] - POURNAGHI-AZAR, M. H.; AHOOR, F. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.622, p.22–28, 2008.

[3] - ZHENG, J.; SHENG, Q.; LI, L.; SHEN, Y. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.611, p.155-161, 2007.

[4] - CARMO, D. R.; SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v.22, p.71-79, 2004.

[5] – QUINTINO, M. S. M. Desenvolvimento de sensores eletroquímicos associados a batch injection analysis (bia) para aplicações analíticas, 2003, 112f, Tese (Doutorado em Ciências - Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, 2003.

[6] - PEREIRA, A. C., SANTOS, A. S., KUBOTA, L. T. **Química Nova**, v.25, p.1012-1021, 2002.

[7] - CRESPILO, F. N. Membranas eletroativas nanoestruturadas: Estudo de transporte de carga e imobilização Enzimática, 2007, 130f, Tese (Doutorado em Ciências- Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2007.

[8] - CASTRO, S. S. L.; OLIVEIRA, M. F.; STRADIOTTO, N.R. **International Journal of Electrochemical Science**, v.5, p.1447 – 1456, 2010.

[9] - GHOLIVAND, M. G.; KHODADADIAN, M.; OMIDI, M. **Materials Science and Engineering C**, v.33, p.774-781, 2013.

[10] - MATTOS, I. L.; GORTON, L. **Química Nova**, v. 24, p.200-205, 2001.

[11] - CARVALHO, S. E. Q. Desenvolvimento e aplicação de eletrodos quimicamente modificados com Hexacianoferratos dos metais Fe, Ni e Co, 2011. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciências – Química Analítica) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2011.

[12] – FORNARO, A.; COICHEV, N. **Química Nova**, v. 21, p.642-650, 1998.

[13] – CHEN, S-M. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 417, p.145-153, 1996.