

ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DO SISTEMA IODETO/IODO EM ELETRODO DE GRAFITE PARA MONITORAMENTO DA REAÇÃO ENZIMÁTICA HRP.

Thiago Correia Gerotto, Hideko Yamanaka, Assis V. Benedetti, Antonio Ap. Pupim Ferreira - Departamento de Química Analítica – Instituto de Química – Campus de Araraquara.

Os processos de eletrodo envolvendo o íon iodeto (I^-) têm sido estudados sobre diferentes superfícies de eletrodos, e.g., Au [1], Pt [2] e grafite [3]. Eletrodos de grafite são de fácil preparação e além de ser o material mais acessível entre os que são utilizados como eletrodo em estudos eletroquímicos e transdutor em sensores. Em nosso grupo de pesquisa, têm-se empregado diferentes tipos de eletrodos na preparação de biossensores amperométricos catalíticos empregando a enzima peroxidase (HRP- “horseradish peroxidase”) como marcador e peróxido de hidrogênio (substrato) e o iodeto (mediador). No presente trabalho, investigações voltamétricas do sistema I^-/I_2 foram realizadas empregando eletrodo de grafite para melhor entendimento das reações que ocorrem em picos anódicos e catódicos.

Os voltamogramas cíclicos (VC) foram obtidos com velocidade de varredura (v) de 2, 5, 10, 20, 30, 40 e 50 mVs^{-1} e temperatura de $25^{\circ}C$ utilizando solução KI $3 \times 10^{-3} mol L^{-1}$, preparada em solução tampão fosfato $0,1 mol L^{-1}$ pH 7,0. Empregou-se água ultra pura Millipore ($\rho = 18,2 M\Omega cm$). Os estudos voltamétricos foram realizados com o auxílio de um potenciostato/galvanostato PGSTAT 302 (modelo 283), acoplado a um microcomputador. Utilizou-se 10 mL de solução tampão fosfato $0,1 mol L^{-1}$ pH 7,0, como eletrólito de suporte e uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de trabalho (E_T) de grafite ($A_{geom} = 0,28 cm^2$), eletrodo de referência - $Ag|AgCl|KCl_{(sat)}$ e eletrodos auxiliares - fio de platina e grafite ($A_{geom} = 3,48 cm^2$). Nas diferentes etapas dos experimentos o eletrodo de grafite foi polido com lixa (marca 3M, n. 2000).

Na **Figura 1a** são apresentados os VC no intervalo de $-1,6$ a $+1,0$ V partindo de $+0,1$ V empregando eletrodo auxiliar de platina nas velocidades 20, 30, 40 e 50 mVs^{-1} , onde são observados a formação de dois pares de picos. O pico 1, refere-se a formação de tri-iodeto a partir de iodeto. O pico 2 refere-se a uma possível formação de iodo a partir de tri-iodeto e iodeto enquanto que os picos 3 e 4 correspondem as reações inversas (**Figura 1a**). Na **Figura 1b** estão representados os voltamogramas cíclicos obtidos no intervalo de $-1,6$ a $+1,0$ V partindo de $+0,1$ V com o eletrodo auxiliar de grafite e mantendo as condições experimentais já estabelecidas. Observa-se a formação de dois pares de picos, com menor intensidade de corrente em relação aos picos anódicos e catódicos da **Figura 1a**.

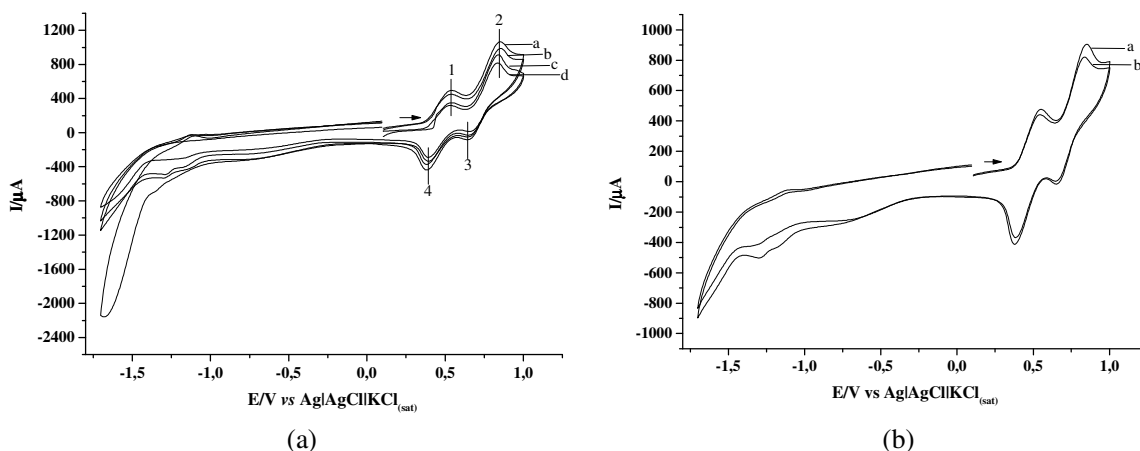


Figura 1. Voltamogramas cíclicos da solução tampão fosfato de sódio $0,1 mol L^{-1}$, pH 7,0 contendo KI $3 \times 10^{-3} mol L^{-1}$ sobre eletrodo de grafite e com auxiliar Pt nas velocidades (a) 50, (b) 40, (c) 30 e (d) 20 $mV s^{-1}$ (1a) e com auxiliar grafite (a) 50, (b) 40 $mV s^{-1}$ (1b) vs. $Ag|AgCl|KCl_{(sat)}$, $T = 25^{\circ}C$.

A **Figura 2a** mostra os VC no intervalo de $-0,1$ a $+1,6$ V partindo de $+0,1$ V empregando eletrodo de Pt como auxiliar. O intervalo de potencial foi estendido para potenciais positivos para que o terceiro par de picos fosse observado. O intervalo de potencial na parte negativa foi diminuído, em decorrência de ser observado apenas a corrente de descarga da água. Os picos em destaque correspondem à formação de iodato a partir do iodo. A maior intensidade de corrente dos picos foi com a velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} (curva **a**) o que torna esta velocidade interessante para a continuidade dos estudos, por ser relativamente baixa e com boa resolução dos picos de oxidação: formação de I_3^- ($+0,50$ V), I_2 a partir de I^- e I_3^- ($+0,80$ V) e IO_3^- ($+1,35$ V) a partir de I_2 . Na **Figura 2b** estão registrados os VC no intervalo de no intervalo de $-0,1$ a $+1,6$ V partindo de $+0,1$ V utilizando o eletrodo auxiliar de grafite nas mesmas condições já mencionadas. Nesta situação, o VC apresenta um comportamento similar à **Figura 2a**. Em ambos os casos, é observado um desdobramento no terceiro pico na velocidade de 5 mVs^{-1} (curva **b**, **Figura 2a** e curva **d**, **Figura 2b**).

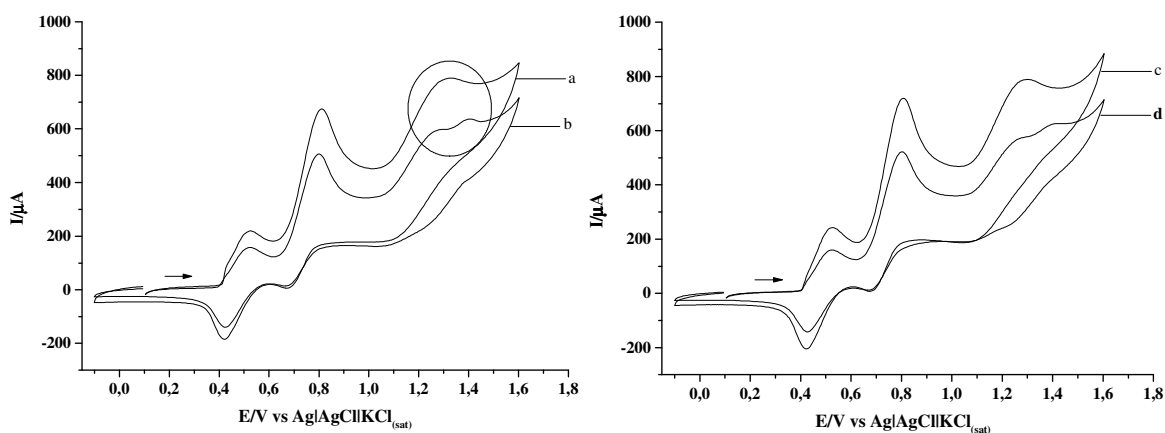


Figura 2. Voltamogramas cíclicos da solução tampão fosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 contendo $\text{KI } 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de grafite e auxiliar Pt nas velocidades de (a) 10 e (b) 5 mV s^{-1} (**Fig. 2a**) e com auxiliar grafite (c) 10 e (d) 5 mV s^{-1} (**Fig. 2b**) vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Os voltamogramas cíclicos da **Figura 3** mostram duas situações experimentais no intervalo de no intervalo de $-0,1$ a $+1,6$ V partindo de $+0,1$ V, sendo a diferença entre elas somente o eletrodo auxiliar, em uma utilizou eletrodo auxiliar de grafite e no outro auxiliar de platina. Com esta comparação chega-se à conclusão de que ambos os eletrodos podem ser utilizados neste estudo, pois os comportamentos voltamétricos são semelhantes. Para analisar o desdobramento do terceiro foram realizados experimentos na velocidade de 2 mVs^{-1} .

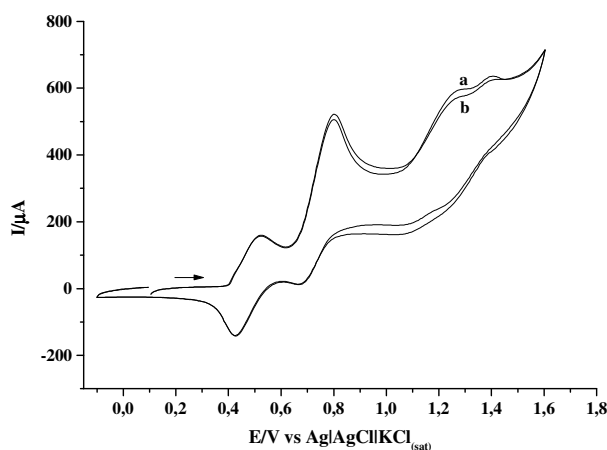


Figura 3. Voltamogramas cíclicos da solução tampão fosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 contendo $\text{KI } 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de grafite na velocidade de 5 mVs^{-1} sendo os eletrodos auxiliares platina (curva a) e grafite (curva b) vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Na **Figura 4** temos uma comparação entre os comportamentos voltamétricos no intervalo de no intervalo de $-0,1$ a $+1,8 \text{ V}$ partindo de $+0,1 \text{ V}$ utilizando eletrodo auxiliar de platina e de grafite, na velocidade de varredura de 2 mVs^{-1} . Notamos uma baixa resolução dos picos e não é observado o desdobramento no terceiro pico anódico. Esta velocidade de varredura não é interessante para o estudo.

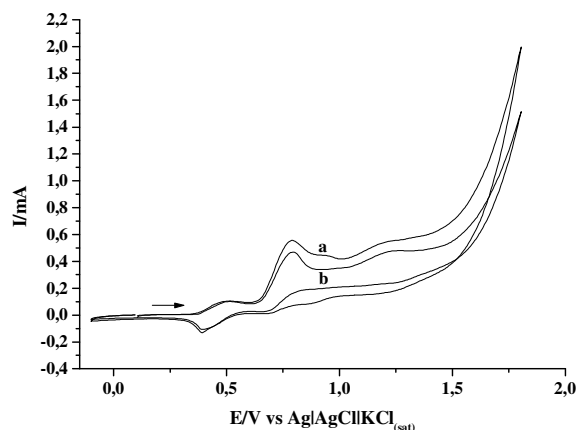


Figura 5. Voltamogramas cíclicos da solução tampão fosfato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0 contendo $\text{KI } 3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ sobre eletrodo de grafite na velocidade de 2 mVs^{-1} sendo os eletrodos auxiliares (a) platina e (b) grafite vs. $\text{Ag|AgCl|KCl}_{(\text{sat})}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Os testes qualitativos para melhor definir as reações favoráveis na determinação dos produtos obtidos no sistema iodeto/iodo foram analisados em tubos de ensaio tentando obter as que fossem específicas, porém esse sistema pode apresentar algumas complicações na identificação dos íons. Na próxima etapa do trabalho, amostras serão recolhidas na superfície do eletrodo de grafite e feitos os testes analíticos qualitativos desses produtos em cada pico.

A **Figura 6** mostra os voltamogramas lineares entre $+0,6$ e 0 V da solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 e soluções de iodeto e/ou peróxido de hidrogênio na presença e ausência da enzima HRP (30 U). A solução contendo iodeto apresentou um pico de intensidade máxima de corrente ao redor $+0,43 \text{ V}$ atribuído à redução de iodo e igual semelhança na presença de HRP + iodeto. Observa-se um aumento de intensidade de corrente na presença da HRP devido à maior oxidação do iodeto pela catálise enzimática. O decréscimo na intensidade de corrente da solução tampão + HRP pode estar relacionado à própria diluição da enzima no eletrólito de suporte ou presença de espécies na superfície do eletrodo de grafite. O branco da reação (solução tampão) não apresentou pico de corrente conforme esperado.

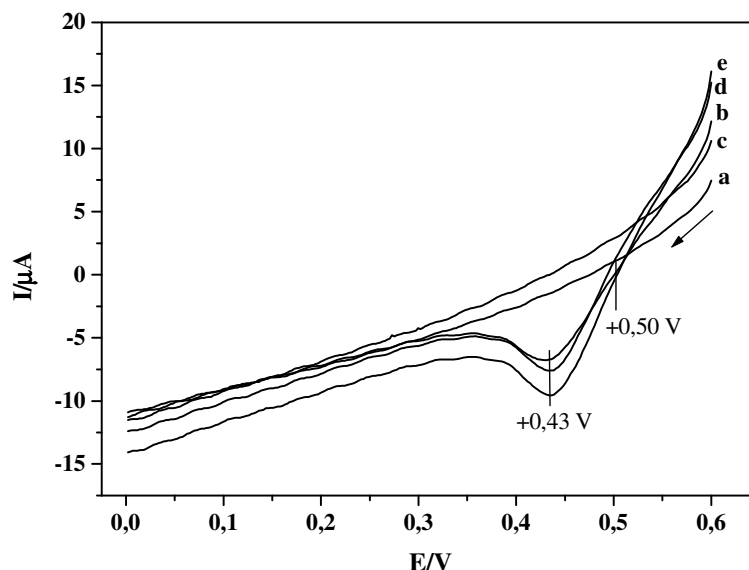


Figura 6. Voltamogramas lineares da solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,0 (a), solução tampão com KI (b), solução tampão com HRP (c), solução tampão com HRP + KI (d), solução tampão com $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KI} + \text{HRP}$ (e), em eletrodo de grafite; $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, $T = 25^\circ\text{C}$.

Estudos voltamétricos do iodeto sobre grafite apresentam três picos anódicos que podem ser atribuídos à formação de espécies tais como iodo (I_2), tri-iodeto (I_3^-) e iodato (IO_3^-). A concentração de iodeto e a velocidade de varredura de potencial têm efeito na formação dos correspondentes picos anódicos decorrentes das várias reações do sistema I^-/I_2 .

Os resultados indicaram que os materiais estudados são favoráveis no desenvolvimento de biossensores eletroquímicos.

Referências Bibliográficas

1. P. H. Qi, J. B. HISKEY. Eletrochemical behavior of gold in iodide solutions. *Hydrometallurgy*, 32 (1993) 161-179.
2. TANG, H.; KITANI, A.; SHIOTANI, M. Cyclic Voltammetry of KI at polyaniline-filmed Pt electrodes Part I: Formation of polyaniline-iodine charge transfer complex. *Journal of Applied Electrochemistry*, v.26, (1996), 36-44.
3. DRYHURST, G.; ELVING, PHILIP J. Electrooxidation of Halides at Pyrolytic Graphite Electrode in Aqueous and Acetonitrile Solutions. *Analytical Chemistry*, v.39, (1967), 606-615.
4. VOGEL, A. I., Química Analítica Qualitativa, ed.5, (1981), 360-374.

Bolsa: CNPq/PIBIC