

ESTUDO ELETROQUÍMICO DE $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ EM ELETRODO DE PASTA DE GRAFITE.

Amanda de Oliveira Lopes, Devaney Ribeiro do Carmo, Leonardo Lataro Paim. – Exatas – Agronomia – Departamento Física e Química – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira – Campus de Ilha Solteira.

Os complexos nitroprussiatos de metais de transição ^(1,2), a exemplo dos hexacianometalatos são conhecidos há mais de um século, a presença de diferentes estados de oxidação ocasiona fenômenos que podem ser estudados por várias técnicas espectroscópicas e eletroquímicas. O desenvolvimento de aplicações eletroanalíticas de eletrodos modificados ⁽³⁾, continua sendo uma área em grande desenvolvimento, na determinação de analitos orgânicos e inorgânicos. Os modificadores imobilizados na superfície eletródica têm sido normalmente empregados para duas finalidades: preconcentração ou eletrocatalise. As propriedades dos eletrodos modificados dependem da formação e das características do filme formado na superfície do eletrodo. Muitos dos problemas surgem da pequena estabilidade eletroquímica e principalmente da falta de reprodutibilidade ⁽⁴⁾.

O presente trabalho teve por objetivo estudar o comportamento eletroquímico, utilizando para isto a voltametria cíclica, do complexo insolúvel, nitroprussiato de zinco (ZnNP) empregando eletrodo de pasta de grafite, pelo fato de apresentar uma maior reprodutibilidade, fácil confecção e baixo custo.

O complexo ZnNP foi preparado de acordo com o procedimento descrito na literatura ⁽⁵⁾. A caracterização do ZnNP foi feita por espectroscopia na região do infravermelho. Os espectros de infravermelho foram obtidos usando um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FT-IR (Nicolet Instruments, Madison, WI). As amostras foram preparadas na proporção de 1,0 % (p/p), onde foi determinado um mínimo de 64 "varreduras" para cada amostra numa resolução de $\pm 4 \text{ cm}^{-1}$.

As medidas eletroquímicas foram efetuadas utilizando-se o sistema eletroquímico da Microquímica (MQPG-01). Para isso empregou-se um sistema constituído por três eletrodos: um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS), outro auxiliar de platina, e o terceiro de trabalho, no qual, foi empregado o eletrodo de pasta de grafite modificado ⁽⁴⁾ com ZnNP na relação de 20% (m/m) e 50 μL de nujol.

O espectro de FT-IR do ZnNP ilustrado pela Figura 1 apresentou na região de 3670 a 3590 cm^{-1} bandas de média intensidade referentes ao estiramento (ν) do grupo O-H. Outras duas bandas em 2193 e 1949 cm^{-1} de forte intensidade foram atribuídas aos $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ e $\nu_{\text{N-O}}$ respectivamente, estas bandas e as demais encontradas estão em concordância com aquelas descritas na literatura para o complexo binuclear ZnNP ⁽⁵⁾ puro.

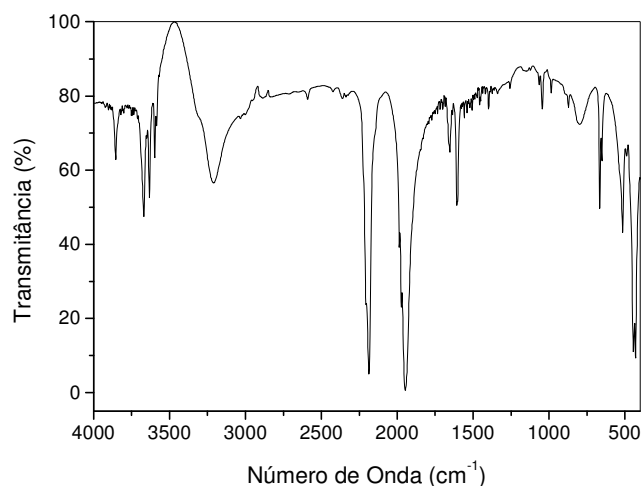


Figura 1. Espectro na região do infravermelho do ZnNP.

O voltamograma cíclico do ZnNP (Figura 2) em pasta de grafite, apresentou um par redox com $E_{1/2} = 0,70$ V (pH 6,0; $v = 40$ mV s⁻¹) em NaCl 1,0 molL⁻¹, onde $E_{1/2} = (E_{pc} + E_{pa})/2$ sendo E_{pc} o potencial de pico catódico e E_{pa} o potencial de pico anódico. A relação de correntes anódicas e catódicas (I_{pa}/I_{pc}) foi de 0,90.

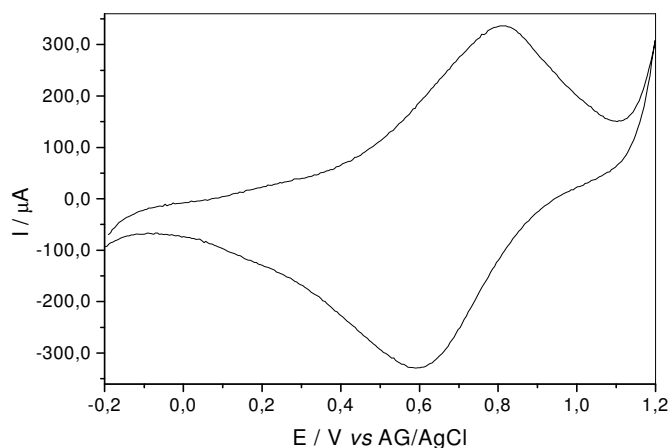


Figura 2. Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de grafite modificado com ZnNP (NaCl 1,0 mol.L⁻¹; $v = 40$ mV s⁻¹; pH 6,0).

O par redox apresentou sensibilidade quanto à natureza dos cátions Li⁺, Na⁺, K⁺ e NH₄⁺ em soluções de sais de cloreto de metais alcalinos (1,0 M a $v = 40$ mV s⁻¹). A Tabela 1 ilustra os parâmetros obtidos neste estudo. Os estudos sobre o efeito de concentração de eletrólito suporte foram realizados em soluções de NaCl e de acordo com a Figura 3 A, a intensidade de corrente de pico anódico tornou-se estável no intervalo de concentração de 0,10 a 2,0 mol.L⁻¹, com uma pequena faixa de variação de 16 mV.

Observou-se no estudo sobre a influência do pH em solução de NaCl (1,0M), que o processo redox apresentado pelo eletrodo de pasta de grafite modificado com ZnNP, é dependente do pH na faixa estudada (pH 3,0-8,0). A intensidade de corrente somente aumentou linearmente ($r = 0,998$) a partir de pH 4,0 a 7,0, entretanto sofre um decréscimo a pH 8,0 (Figura 3 B). O decréscimo de corrente a pH 8,0 foi atribuído a possível dissolução do complexo em meio alcalino. Este resultado tem importância quando se pretende trabalhar com substâncias sensíveis a variações de pH como, por

exemplo, enzimas ou mesmo em eletrocatalise de substâncias sensíveis a pH como a nicotinamida adenina dinucleotídeo reduzida (NADH).

Tabela 1 – Parâmetros eletroquímicos do ZnNP em soluções 1,0 molL⁻¹ de sais de cloreto de metais alcalinos.

| Cátion | $ I_{pa}/I_{pc} $ | E_a (V) | $ E_c - E_a $ (V) | $E_{1/2}$ (V) |
|------------------------------|-------------------|-----------|-------------------|---------------|
| Li ⁺ | 0,59 | 830 | 250 | 705 |
| Na ⁺ | 0,88 | 809 | 191 | 713 |
| K ⁺ | 0,82 | 850 | 200 | 750 |
| NH ₄ ⁺ | 0,71 | 727 | 100 | 678 |

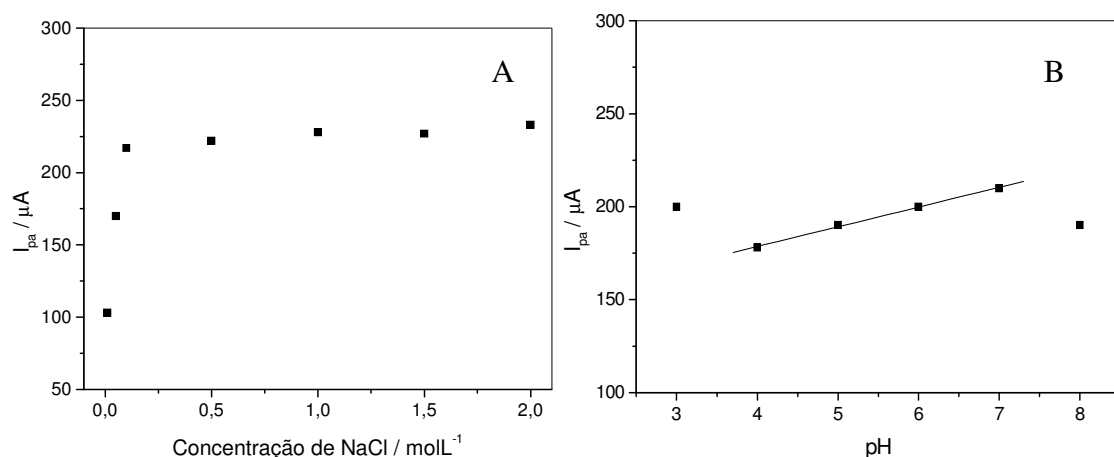


Figura 3. A – Variação da corrente de pico anódico (I_{pa}) em relação a concentração de NaCl no eletrodo modificado com ZnNP ($v = 40 \text{ mV.s}^{-1}$). B – Influência do pH na intensidade de corrente de pico anódico (I_{pa}) do eletrodo de pasta de grafite modificado com ZnNP (NaCl 1,0 mol L⁻¹, $v = 40 \text{ mV s}^{-1}$).

O estudo de velocidade de varredura (v), conforme ilustra o gráfico da Figura 4, foi realizado no intervalo de 20 a 160 mV.s⁻¹. Observou-se uma relação linear da corrente do pico catódico ($r = 0,997$) e do pico anódico ($r = 0,997$) com a raiz quadrada da velocidade, indicando que neste caso o processo eletródico é controlado por difusão ⁽⁶⁾.

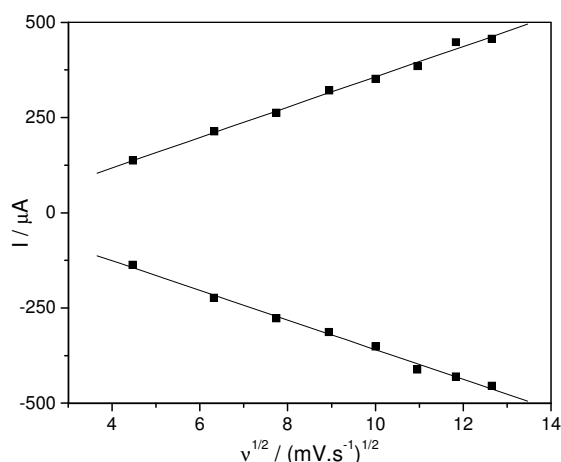


Figura 4. Relação de corrente anódica e catódica com a raiz quadrada da velocidade (NaCl 1,0 mol L⁻¹; pH 6,0).

Dos estudos eletroquímicos preliminares efetuados neste trabalho concluiu-se que o eletrodo de pasta de grafite modificado com ZnNP foi sensível não só a natureza do cátion, como também a concentração hidrogeniônica. A intensidade de corrente anódica e catódica da pasta de grafite modificada com ZnNP apresentaram-se estáveis após 20 dias, indicando uma boa estabilidade química. Estas características aliadas à boa resposta voltamétrica tornam este material promissor para aplicações em eletroanálise.

Referências Bibliográficas

1. AYERS, J. B; WAGGONER, W.H. Synthesis and properties of a series of pentacyanoferrates. *J. Inorg.Nucl.Chem*, v.31, p.2045-2051, 1969.
2. KARLIN, K.D. *Progress in inorganic chemistry*. New York: John Wiley Sons, v.45, p.342-907, 1998.
3. GAO, Z. Electrochemical study of copper- heptacyanonitrosylferrate film modified electrodes: preparation and applications. *J. Electroanal. Chem.*, v.358, p.161-176, 1993.
4. DO CARMO, D. R.; DA SILVA, R. M.; STRADIOTTO, N. R. Electrochemical study of $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ in graphite paste electrode. *Eclet. Quím.*, São Paulo, v. 27, n. spe, 2002.
5. GOMÉZ, A.; REGUERA, E.; CRANSWICH, L. M. D. The structure of two orthorhombic nitroprussides: $\text{Cd}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}].2\text{H}_2\text{O}$. *Polyhedron*. v. 20, p. 165-170, 2001.
6. BARD, A.J; FAULKNER, L.R. *Electrochemical methods*. New York: Wiley, 1980.

Bolsa: Bolsa de Apoio Acadêmico e Extensão I