

ESTUDO VOLTAMÉTRICO DO COMPLEXO DE COBRE(II) COM O LIGANTE VERMELHO DE ALIZARINA S, ADSORVIDO NA SUPERFÍCIE DO ELETRODO DE GRAFITE PIROLÍTICO

Victor E. Mouchrek Filho e Gilberto O. Chierice

Instituto de Química de São Carlos (IQSC) - Universidade de São Paulo - Av. Dr. Carlos Botelho, 1465 - 13560-970 - São Carlos - SP
Aldaléa L. B. Marques

Departamento de Tecnologia Química (DTQ) - Universidade Federal do Maranhão - Av. dos Portugueses, S/N - 65950 - São Luís - MA

Recebido em 11/12/97; aceito em 23/10/98

VOLTAMMETRIC STUDY OF COMPLEX OF COPPER(II) WITH ALIZARIN RED S LIGAND, ADSORBED ON SURFACE OF PYROLYTIC GRAPHITE ELECTRODE. The alizarin red S (ARS) has been used as a spectrophotometric reagent of several metals for a long time. Now this alizarin has been used as modifier agent of electrodes, for voltammetric analyses. In this work cyclic voltammetry experiments was accomplished on closed circuit, with the objective of studying the voltammetric behavior of alizarin red S adsorbed and of its copper complex, on the surface of the pyrolytic graphite electrode. These studies showed that ARS strongly adsorbs on the surface of this electrode. This adsorption was used to immobilize ions copper(II) from the solution.

Keywords: modified electrodes; alizarin S; cyclic voltammetric.

INTRODUÇÃO

A utilização de eletrodos sólidos com um maior limite anódico, abre uma nova perspectiva para a determinação de um grande número de compostos que sofrem eletro-oxidação e, portanto, podem ser analisados qualitativamente e quantitativamente por processos voltamétricos¹.

Desde a sua concepção há quase 30 anos, o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados (EQMs) tem sido objeto de crescente interesse por parte de um grande número de pesquisadores. Além da eletroanálise, que é uma das áreas mais ativas, a aplicação de EQMs tem expandido em outras direções, incluindo estudos básicos de eletrocatalise^{2,3}, cinética de transferência de elétrons⁴, permeação de membranas^{5,6}, síntese eletroorgânica^{7,8}, etc.

Muitos artigos que descrevem a utilização desses eletrodos têm sido publicados. Recentemente, Shiu et al⁹ usaram um eletrodo modificado com filme de polipirrol para a determinação seletiva de Cu(II) e Cu(I). Li e Zhao¹⁰ determinaram tório utilizando eletrodo modificado com vermelho de alizarina S (VAS) por oscilopolarografia. Chan et al¹¹ fizeram um estudo de determinação de cobre com eletrodo modificado, no qual sete tipos de ligantes com diferentes forças de coordenação foram testados.

Em análise de traços de metais, os EQMs podem, a princípio, ser utilizados também para estudos de especificação^{11,12}, isto é, a determinação da concentração de um dado íon e a identificação das formas em que este é encontrado.

O VAS é conhecido como reagente analítico já há bastante tempo, possuindo larga utilização como reagente espectrofotométrico na determinação de titânio^{13,14}, zircônio¹⁴, háfnio¹⁴, tório¹⁴, alumínio^{14,15,16}, cobre¹⁷, escândio^{14,15,16}, etc.

Atualmente, o composto VAS está sendo empregado como agente modificador de eletrodos em análises voltamétricas de metais com fins analíticos de quantificação.

O poder de complexação de alizarinas como o VAS está diretamente relacionado com a presença do grupo para-quinona e de suas hidroxilas¹⁸ (Fig.1), através dos quais os íons Cu(II) presentes na solução podem ser complexados e pre-concentrados na superfície do eletrodo.

A estratégia para a modificação da superfície do eletrodo é a utilização da força adsorvente de ligantes orgânicos, tais

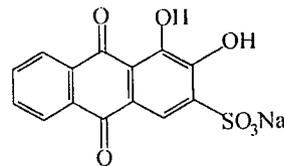


Figura 1. Estrutura molecular do vermelho de alizarina S.

como, fenantrolinas^{19,20,21,22}, antraquinonas²³, pirazinas²⁴ e alizarinas²⁵, que são geralmente moléculas com anéis benzênicos conjugados em suas estruturas. Por outro lado, requisitos adicionais como a irreversibilidade da adsorção e estabilidade do complexo metálico na superfície do eletrodo, devem ser considerados na avaliação dos EQMs.

Sobre estas bases, fundamenta-se o presente trabalho, onde investiga-se o comportamento eletroquímico adsorptivo do VAS e do seu complexo de cobre (II) (Cu(II)-VAS), no eletrodo de grafite pirolítico (GP).

PARTE EXPERIMENTAL

Soluções e Reagentes

O VAS (Merck), o sulfato cúprico (Merck) e outros reagentes usados foram de pureza analítica P. A. Todas as soluções foram preparadas com água purificada através de um sistema NANOPURE. Antes de cada experimento, a solução de trabalho foi deaerada com um gás inerte e durante as medidas, o fluxo deste gás foi deslocado por sobre a solução. Para ambas as situações, o gás utilizado foi o nitrogênio com qualidade "super-seco". O pH das soluções foi ajustado com tampão Britton-Robinson, BR e todas as soluções tampão tiveram a força iônica ajustada para 0,1 mol L⁻¹ com NaClO₄. O tampão BR é composto de uma mistura dos ácidos CH₃COOH, H₃PO₄ e H₃BO₃, cada um correspondendo a uma concentração de 0,04 mol L⁻¹, seu intervalo de pH varia de 1,8 a 10. O pH inicial dessa mistura de ácidos em solução, é de aproximadamente 1,8, podendo ser facilmente ajustado para qualquer valor de pH, até 10, com adição de solução de NaOH 1,0 mol L⁻¹, gota a gota.

Preparação do eletrodo

Um disco de grafite pirolítico (Union Carbide) foi utilizado como eletrodo de trabalho, o qual foi montado através do ajuste do grafite a um suporte cilíndrico de cobre. O contato elétrico foi obtido por meio de uma espiral metálica (mola), localizada entre o disco de grafite e o cilindro de cobre e ajustada através de um tubo plástico "termocontractil", como apresentada na Figura 2.

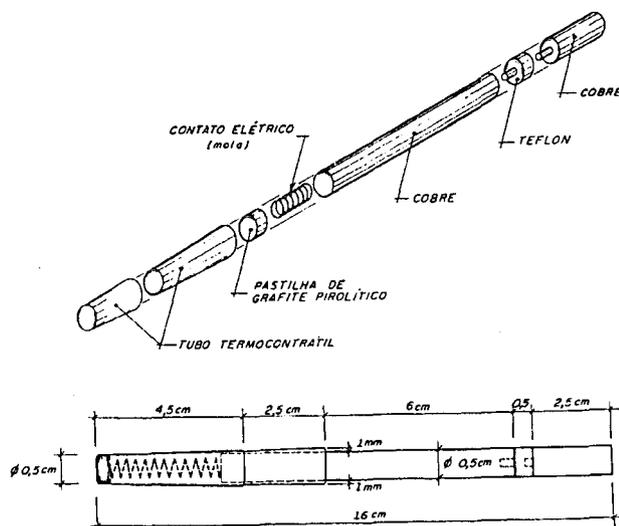


Figura 2. Diagrama esquemático do eletrodo de grafite pirolítico (GP).

Antes de cada experimento, o eletrodo era polido com alumina 0,3 μm de porosidade, até obtenção de uma superfície espelhada, após o que era limpo em sistema de ultra-som por 5 minutos, para eliminação de impurezas. A área do eletrodo (0,17 cm^2) foi determinada através de experimentos de voltametria cíclica, utilizando-se uma solução de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, em diferentes velocidades de varredura.

Para a modificação química, o eletrodo de grafite foi polido e imerso em uma solução saturada do ligante VAS por 25 s sob agitação; posteriormente lavado e imerso em uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de CuSO_4 contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaClO_4 , tamponada a pH 5,3. Nestas condições, o potencial foi ciclado, entre +0,20 e -0,90 V, durante 10 minutos, com o objetivo de excitar eletroquimicamente o eletrodo e assim captar mais efetivamente os íons $\text{Cu}(\text{II})$ da solução para a superfície do eletrodo.

Medidas Eletroquímicas

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula de três compartimentos. O sistema eletroquímico utilizado foi um analisador polarográfico, voltamétrico 264A - EG&G/PAR equipado com um sistema de eletrodos SMDE 303A - EG&G/PAR e um registrador X-Y RE-0150-EG&G/PAR. Todos os experimentos foram realizados em sala ambientalizada à $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Um eletrodo saturado de calomelano (ECS) e um eletrodo de platina foram utilizados como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comportamento voltamétrico do ligante VAS adsorvido na superfície do eletrodo de grafite

A voltametria cíclica do eletrodo de grafite pirolítico antes e após a adsorção do VAS mostra que quando o eletrodo é

apenas polido, Fig 3(A), nenhuma resposta voltamétrica é obtida na região entre +0,20 e -0,90 V, em tampão BR, pH 5,3. Quando este mesmo eletrodo recentemente polido, é imerso por 25 s em uma solução saturada de ligante VAS, tamponada a pH 5,3, lavado e transferido de volta ao eletrólito suporte puro, observa-se o voltamograma cíclico mostrado na Fig 3(B) com um processo redox I/I' . Em eletrólito suporte puro, as ondas I/I' , próximas de -0,48 V, bem definidas, são atribuídas à resposta do ligante VAS adsorvido na superfície do eletrodo de grafite pirolítico.

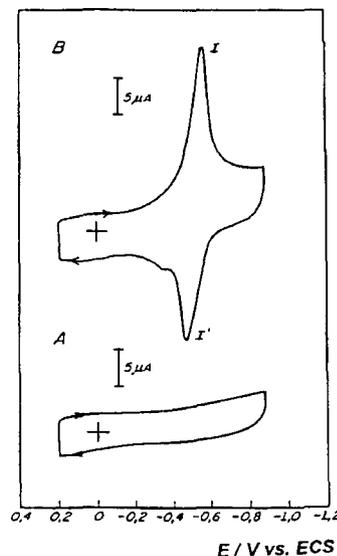
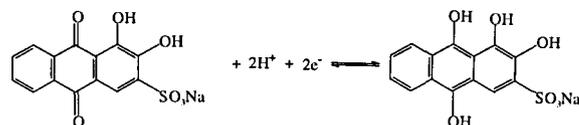


Figura 3. (A) Voltamograma cíclico do eletrodo de grafite pirolítico recentemente polido. (B) Voltamograma cíclico do vermelho de alizarina S ($1,2 \times 10^{-9} \text{ mol.cm}^{-2}$), adsorvido no eletrodo de grafite pirolítico (área $0,17 \text{ cm}^2$), registrado em eletrólito suporte puro, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$.

A partir da área sob as ondas I/I' (Fig. 3(B)), pode-se estimar a concentração de VAS quimicamente adsorvido no eletrodo de grafite pirolítico. O valor calculado experimentalmente foi de $1,2 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^2$. Após sucessivas varreduras de potencial na região de +0,20 e -0,90 V, a corrente permaneceu praticamente constante, o que confere ao ligante uma elevada estabilidade e um alto poder de adsorção.

O comportamento adsorvivo do sistema em estudo, representado pelas ondas I/I' , é confirmado pela relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura do potencial, conforme é apresentado pela Fig. 4. As ondas I/I' são atribuídas a um processo redox envolvendo dois elétrons e dois prótons o qual é devido ao grupo para-quinona da molécula do VAS. Desta maneira, o processo redox responsável pela resposta reversível do ligante VAS pode ser representado por^{18,26}:



O estudo da dependência do potencial formal pelo pH da solução, para o ligante VAS é apresentado na Fig. 5. O potencial formal do ligante foi estimado pela média aritmética simples dos potenciais de pico das ondas I e I'. O gráfico apresentou um coeficiente angular de -53 mV pH⁻¹, o qual é muito próximo do valor de -59 mV pH⁻¹, esperado teoricamente para uma meia reação eletroquímica, envolvendo uma razão unitária entre prótons e elétrons²⁶, assegurando a reação¹.

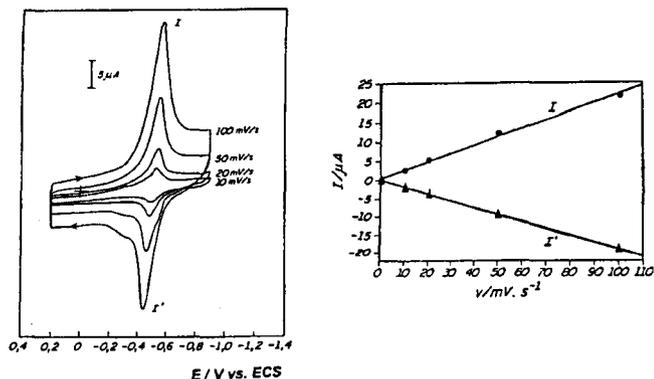


Figura 4. Voltamograma cíclico do vermelho de alizarina S ($1,2 \times 10^{-9}$ mol.cm⁻²) adsorvido no eletrodo de grafite pirólítico (área 0,17 cm²), registrado em eletrólito suporte puro, pH 5,3; $v = 10, 20, 50, 100$ mV.s⁻¹. Dependência da varredura de potencial com a corrente de pico da onda I/I'.

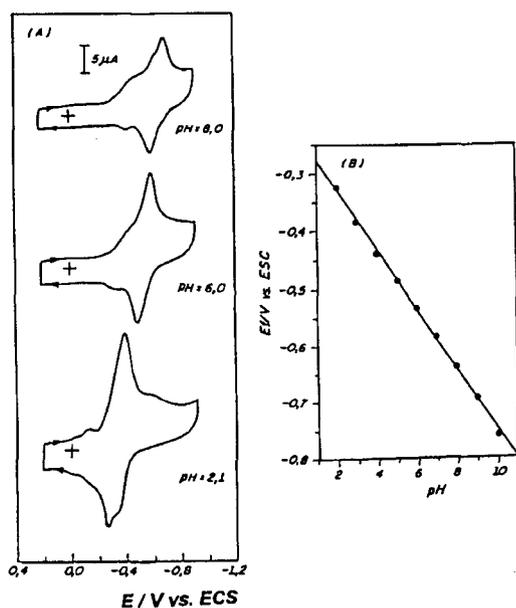


Figura 5. (A) Voltamogramas cíclicos dos vermelho de alizarina S adsorvido no eletrodo de grafite pirólítico em função do pH. (B) Dependência do potencial formal da onda I/I' em função do pH. O pH da solução foi alterado, adicionando-se alíquotas de uma solução $1,0$ mol.L⁻¹ de NaOH, $v = 50$ mV.s⁻¹.

A avaliação do comportamento Nernstiano mostrou que o valor da largura da meia altura da onda I/I' é maior para a onda I do que para a onda I'. Por outro lado, a grande separação entre os picos anódicos e catódicos (>60 mV) e a ligeira assimetria da corrente observada ($I_{pa} < I_{pc}$) sugerem que o comportamento eletroquímico do ligante VAS adsorvido não é totalmente Nernstiano. Entretanto, a área sob a onda I é aproximadamente igual àquela sobre a onda I' e, portanto, o processo redox é reversível e a superfície é estável sob estas condições.

Complexação de íons Cu(II) na superfície do eletrodo de GP, quimicamente modificado pelo ligante VAS

Estudos anteriores^{19,20,21,22} mostraram que ligantes fortemente adsorvidos sobre eletrodos GP podem captar íons Cu(II) da solução para formarem complexos na superfície do eletrodo, com grande probabilidade de quantificação desses íons ou de catalisarem a redução de O₂ e H₂O₂.

A complexação de íons Cu(II) sobre a superfície do eletrodo

de grafite, ocorreu quando o eletrodo previamente modificado pela adsorção espontânea do ligante VAS, Fig. 3(B), foi retirado da célula eletroquímica e imerso em uma outra célula contendo uma solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de CuSO₄ e tampão BR, pH 5,3. Nestas condições, o potencial foi ciclado na faixa de +0,20 a -0,90 V durante 10 minutos; em seguida, o eletrodo foi lavado e transferido de volta a uma célula eletroquímica contendo eletrólito suporte puro. O objetivo desta etapa é melhorar a complexação da superfície do eletrodo. O voltamograma cíclico obtido é apresentado na Fig. 6. Observa-se que em adição às ondas I/I', outras ondas voltamétricas são obtidas II/II'. O novo par de ondas II/II' representa a resposta eletroquímica do cobre complexado sobre a superfície do eletrodo pela coordenação com o ligante adsorvido. As ondas anódicas e catódicas para a espécie de cobre incorporadas são bem definidas^{27,9}.

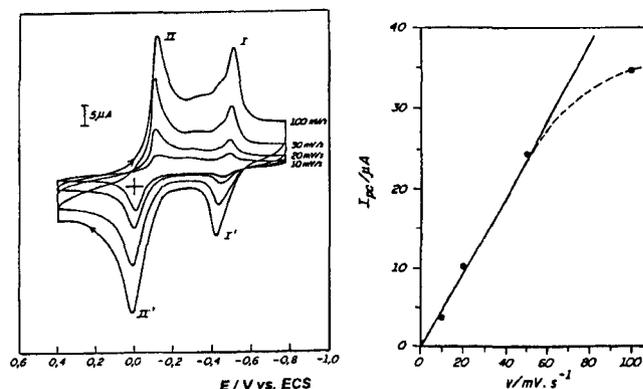


Figura 6. Voltamograma cíclico do complexo Cu(II)-VAS. O eletrodo usado para registrar o voltamograma cíclico da Figura 3 foi exposto em uma solução de $1,0 \times 10^{-3}$ mol. L⁻¹ de CuSO₄ e aplicado um potencial durante 10 min., então lavado e transferido de volta para a solução de eletrólito suporte puro para registrar os voltamogramas. Dependência da varredura de potencial da corrente de pico das ondas I' e II/II'. Varreduras de potencial indicadas na figura.

A área definida pela onda catódica no voltamograma da Fig. 6, foi usado para estimar a quantidade de complexo Cu(II)-VAS formado na superfície do eletrodo. Deste modo, assumindo que 2 elétrons/molécula estão envolvidos no processo redox, a quantidade estimada do complexo foi de $1,5 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹.

Pelo comportamento do sistema, as ondas II/II' (Fig. 6) são atribuídas a um processo adsorptivo, o qual é confirmado pela relação linear entre a corrente de pico e a velocidade de varredura do potencial²⁶, apresentado na Figura 6(B). Como pode-se observar, há um desvio da linearidade para velocidades acima de 50 mV s⁻¹, que pode ser atribuído a processos redox de superfícies, cuja cinética de reação é lenta. Este mecanismo ainda está sob investigação neste laboratório.

Apesar da controvérsia quanto à correta estrutura do complexo Cu(II)-VAS²⁶, propõe-se a estrutura apresentada na Fig. 7, na qual uma molécula do ligante VAS se liga a um íon de Cu(II), formando um complexo, com razão molar 1:1¹⁸. Esta estrutura é baseada na comparação entre as Figura 3B e 6, nas quais as ondas I/I' do ligante não são afetadas pela complexação com o cobre mantendo o grupo para-quinona livre. Essa evidência sugere que o íon Cu(II) seja reduzido a Cu⁰ deixando um ligante idêntico ao ligante livre, o qual exibe o mesmo processo I/I' (Fig. 3B).

A regeneração do complexo Cu(II)-VAS na varredura anódica (Fig. 6), mostra que os átomos de Cu⁰ ficam retidos numa interface entre o ligante VAS e a superfície do eletrodo, e estes são novamente ligados ao ligante VAS quando o cobre é novamente oxidado a Cu(II). Neste caso, os átomos de cobre movem-se para fora desta interface e formam um contínuo filme de

cobre na superfície do eletrodo, o qual é redissolvido próximo 0,0 V (Fig. 8) em forma de pico "stripping".

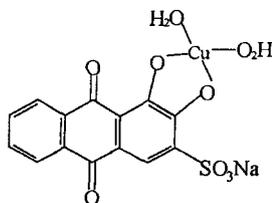


Figura 7. Estrutura molecular proposta do complexo Cu(II)-VAS.

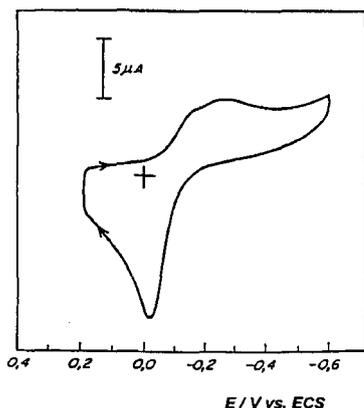


Figura 8. Voltamograma cíclico do eletrodo de grafite pirrolítico em solução de $1,0 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ de CuSO₄. Eletrólito suporte (pH 5,3) como na Figura 3. Velocidade de varredura do potencial, 20 mV.s⁻¹.

O estudo da dependência do potencial de pico pelo pH da solução, para o complexo Cu(II)-VAS é apresentado na Figura 9. O potencial formal do composto foi estimado pela média aritmética simples dos potenciais de picos das ondas II e II'. O gráfico apresentou um coeficiente angular de -50 mV pH⁻¹, o qual é muito próximo do valor de -59 mV pH⁻¹, esperado teoricamente para uma meia reação eletroquímica, envolvendo uma razão unitária entre prótons e elétrons²⁶.

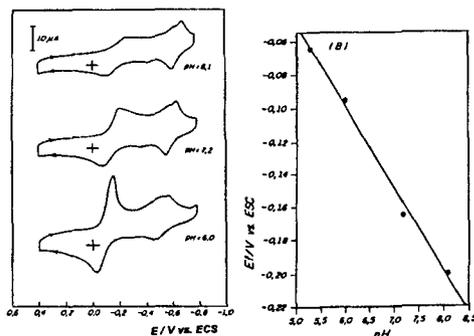


Figura 9. (A) Voltamograma cíclico do complexo Cu(II)-VAS adsorvido no eletrodo de grafite pirrolítico em função do pH. (B) Dependência do potencial formal das ondas III/III' em função do pH. O pH da solução foi alterado por alíquotas de solução $1,0$ mol. L⁻¹ de NaOH. $v = 50$ mV. S⁻¹.

CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou, em primeiro lugar, a potencialidade do vermelho de alizarina S de ser utilizado como agente modificador de eletrodos, apresentando uma resposta voltamétrica simples de ser avaliada quanto ao seu comporta-

mento eletroquímico. A alizarina estudada é adsorvida fortemente sobre a superfície do eletrodo de grafite pirrolítico.

Os íons Cu(II) podem ser imobilizados na superfície desse eletrodo através da complexação com o composto previamente adsorvido, e o comportamento eletroquímico deste complexo pode ser estudado por voltametria cíclica.

A facilidade de preparo do eletrodo quimicamente modificado, comparado à preparação mais elaborada de outros eletrodos similares, e a simplicidade de renovação de sua superfície, são aspectos vantajosos do eletrodo desenvolvido.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq e a FAPESP pelo apoio financeiro, ao Grupo de Química Analítica e Tecnologia de Polímeros (IQSC-USP) e ao Laboratório de Pesquisa em Química Analítica (CT-UFMA), pelo desenvolvimento deste projeto.

REFERÊNCIAS

- Silva, S. M.; *Dissertação de Mestrado* - IQSC-USP, São Carlos, SP, 1992.
- Dong, S. and Che, G. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *309*, 103.
- Atoguchi, T.; Aramata, A.; Kazuzaka, A. and Enyo, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *318*, 309.
- Praximos, A. S.; Günther, H.; Schoneddings, D. J. M. and Simon, H.; *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1991**, *25*, 425.
- Wang, J. and Golden, T.; *Anal. Chem.* **1989**, *63*, 1397.
- Nelson, A.; *Anal. Proceed.* **1991**, *28*, 64.
- Yamagishi, A. and Aramata, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, *191*, 449.
- Coche, L. and Moutet, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 6887.
- Shiu, Kwork-Keug; Chan, Oi-yin and Pang, Siu-Kwong.; *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2828.
- Li, J. and Zhao, Z.; *Fenix-Huaxue.* **1984**, *12*, 347.
- Cha, S. K. and Abruña, H. D.; *Anal. Chem.* **1990**, *62*, 274.
- Labuda, J. and Plaskon, V.; *Anal. Chim. Acta.* **1990**, *228*, 259.
- Gotô, H.; Kakita, Y. and Namiki, M.; *The Science Reports of the Research Institutes / Iohokre University*, serie A. **1957**, *09*, 245.
- Sandell, E. B.; *Colorimetric Determination of traces of metals*. 2.ed. New York, Interscience 1950.
- Parker, C. A. and Goddard, A. P.; *Anal. Chim. Acta.* **1950**, *04*, 517.
- Fries, J.; *Análises de trazas. Métodos Fotométricos Comprobados*, Darenstadt, E. Merck 1971.
- Sillen, L. G. and Martell, A. E.; *Stability Constants of Metal-Ion complexes*. The Chemical Society, Burlington House, London 1964.
- Zittel, H. E. and Florence, T. M.; *Anal. Chem.* **1967**, *39*, 320.
- Marques, A. L. B.; Zhang, J. J. and Lever, B. P.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *392*, 43.
- Zhang, J. J. and Anson, F. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *341*, 323.
- Zhang, J. J. and Anson, F. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *38*, 2423.
- Brown, A. P.; Koval, C. and Anson, F. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *72*, 379.
- Zhang, J. J. and Anson, F. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *331*, 945.
- Zhang, J. J. and Anson, F. C.; *J. Electroanal. Chem.* **1993**, *348*, 81.
- Zhang, J. J. and Anson, F. C.; *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1392.
- Zhang, J. J.; Lever, B. P. and Pietro, W. J.; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *385*, 191.
- Shiu, Kwork-Keung and Chan, Oi-Yin; *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *388*, 45.