

CONSTRUÇÃO DE UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA SIMPLES E EFICIENTE PARA EXPERIMENTOS DE ESPECTROELETROQUÍMICA

Marcos M. da Silva Paula e César Vítório Franco

Laboratório de Química Biomimética (LQB) e Laboratório de Eletroquímica e Corrosão (LEC) - Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina - 88040-900 - Florianópolis - SC

Recebido em 5/4/94

The spectroelectrochemistry has been used for several years as an effective approach for studying the redox chemistry of inorganic, organic, and biological molecules. A new design of an electrochemical cell and a Optically Transparent Thin Layer Electrode (OTTLE) has been presented. The system combines the practicability, low cost and efficiency. As illustration, the spectroelectrochemistry results on the $\text{MnCl}(\text{Ph})_4$ have been showed.

Keywords: spectroelectrochemistry; optically transparent thin layer electrode; manganese porphyrin.

INTRODUÇÃO

Experimentos espectroeletroquímicos vêm sendo usados extensivamente em sistemas onde é importante se conhecer os espectros de absorção eletrônica dos vários estados de oxidação das espécies em solução podendo ser empregado em compostos inorgânicos, orgânicos e biomoléculas¹⁻³. A vantagem da técnica espectroeletroquímica, consiste na obtenção de espectros de compostos em solução adjacentes à superfície de um eletrodo transparente. Desta forma, com a aplicação de potenciais variáveis sobre a superfície do eletrodo, pode-se gerar *in situ* novos estados de oxidação e que são simultaneamente monitorados espectrofotometricamente. A forma de espectroeletroquímica que está mais ao alcance dos químicos é sem dúvida a espectroeletroquímica de absorção eletrônica⁴. Diversos artigos têm dado ênfase à sua aplicação e muitos autores têm sugerido esquemas de células que possam ser construídas em laboratório e que possuam uma boa performance. Todavia, a construção de sistemas espectroeletroquímicos, continuam a ser problemáticos. Em muitos casos, um experimento espectroeletroquímico passa a ser contraproducente, caro e nada agradável. Os sistemas construídos, em geral são permanentes, dificultando a limpeza interior do eletrodo de camada delgada³. Recentemente, outros sistemas foram concebidos, mas apresentam dificuldades no manuseio e no contato entre a minitela e a conexão externa ao potenciostato⁵. No sentido de oferecer uma alternativa simples e prática, um novo esquema de célula espectroeletroquímica foi elaborado e construído em nosso laboratório. O conjunto que desenvolvemos é formado por dois módulos, a saber: (a) um módulo formado por um eletrodo de camada delgada constituído de vidro revestido por óxido de índio dopado por estanho e minitela de ouro, podendo ser facilmente desmontável para limpeza e permitindo um contato elétrico externo firme e seguro com o potenciostato; e outro módulo (b) formado por uma célula eletroquímica de formato monobloco com encaixe simples na base do porta cubetas de um espectrofotômetro e que também serve de suporte para o eletrodo de camada delgada opticamente transparente. O sistema desenvolvido foi adaptado ao porta cubetas de um espectrofotômetro da Hewlett Packard, modelo HP8452A, mas poderá ser facilmente adaptado a outros modelos. Neste artigo expomos os detalhes da construção do conjunto de célula eletroquímica e eletrodo de camada delgada. Apresentamos ainda de forma ilustrativa, os resultados espectroeletroquímicos obtido com o composto⁶ clo-ro manganês 5,10,15,20 - tetrafenilporfirina - $\text{MnCl}(\text{Ph})_4$.

MATERIAIS E MÉTODOS

O $\text{MnCl}(\text{Ph})_4$ foi sintetizado e purificado de acordo com procedimento descrito na literatura⁷ e foi recristalizado sucessivas vezes até fornecer resultados satisfatórios de análise elementar de CHN⁸. O estado de oxidação (+3) da manganês porfirina foi confirmado por medidas de susceptibilidade magnética (spin only). O valor encontrado de μ_{ef} foi de 4,81 μB que é consistente com as contribuições restritas do spin, para um sistema d^4 (Mn^{3+}), cujos valores teóricos situam-se entre 4,8 e 5,0 μB . Os reagentes empregados foram todos de grau analítico e foram consumidos direto dos frascos sem serem previamente purificados. Os solventes usados são todos de grau espectroscópico e foram previamente degaseados com argônio ultra-puro (White-Martins). As lâminas de vidro condutor foram lavadas previamente por imersão durante 2h em solução detergente Merck (5%) com aplicação de ultrassom, e então lavadas em água de grau ultra-puro (Milipore) e secadas sob corrente de ar quente. Após este tratamento, as lâminas foram manuseadas com luvas cirúrgicas. As análises elementares de CHN foram realizadas em um analisador Perkin-Elmer-CHN modelo 2400, as medidas de susceptibilidade magnética, obtidas em uma balança da Johnson Matthey. A minitela de ouro (500 linhas por polegada) foi adquirida da Buckbee Mears Co., St. Paul, Min. O vidro condutor possui uma das faces revestida com óxido de índio e dopado por estanho e foi adquirido da Donely Corp. As medidas espectrofotométricas foram feitas em um espectrofotômetro Hewlett Packard, modelo HP8452A. Os potenciais foram gerados em um bipotenciostato Pine Instrument Company modelo RDE4, que foi escolhido devido a sua portabilidade. Utilizou-se como eletrodo de referência, eletrodo de Ag/AgNO_3 em acetonitrila 0,1M. Como eletrodo auxiliar foi usado fio de platina e eletrolito suporte, TBAClO_4 (0,1M).

DESCRIÇÃO DA CÉLULA

A figura 1(A) e (B) ilustra os cortes transversais da célula eletroquímica de teflon e que serve também como suporte para o eletrodo de camada delgada opticamente transparente e que possui formato cilíndrico. A célula se encaixa sobre uma base de Nylon adaptável ao porta cubetas do espectrofotômetro. O copo possui capacidade para 20 ml. A tampa também em teflon possui orifícios para a entrada e saída de gás, eletrodo auxiliar e eletrodo de referência além de uma fenda

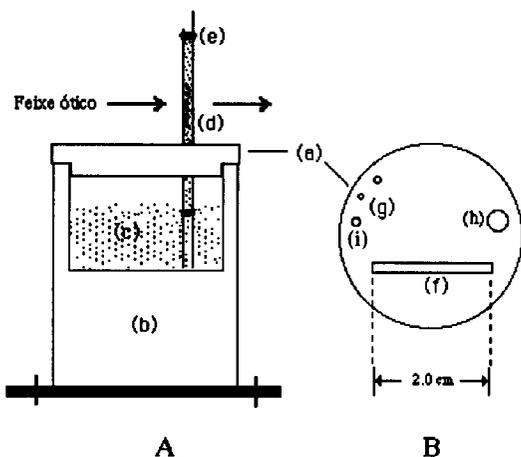


Figura 1. Célula eletroquímica suporte para o Eletrodo de Camada Delgada Oticamente Transparente. (A) Vista frontal do corpo da célula, (a) tampa (b) copo (c) cavidade com a solução (d) eletrodo oticamente transparente de camada delgada, (e) atadura com fita de teflon. (B) Vista superior (tampa) (f) fenda para a inserção do eletrodo, (g) orifícios para a entrada e saída de gás, (h) Orifício para o eletrodo de referência, (i) orifícios para eletrodo auxiliar.

para o encaixe do eletrodo de camada delgada. A figura 2 mostra o eletrodo de camada delgada oticamente transparente, visto de perfil (A) e frente (B). A colocação da minitela de ouro é opcional e sua utilização irá depender da afinidade entre a espécie eletroativa e a superfície do eletrodo. Se usada, a tela de ouro deve ser recortada e posta sobre a face condutora de uma das placas na região do feixe óptico. A condutividade entre a face condutora e a minitela é verificada com o auxílio de um ohmímetro. As lâminas são sobrepostas uma sobre a outra, com as faces condutoras voltadas para o interior. Como espaçador foram usadas duas tiras de indicador de pH (Merck), colocadas nas extremidades. As duas placas são pressionadas e atadas fortemente com uma fita de teflon (marca Vedarosca) nas partes superior e inferior. Esta operação será melhor executada com a ajuda de uma segunda pessoa. Recomenda-se o uso de luva cirúrgica em toda a operação de montagem do eletrodo. Ao se inserir o eletrodo de camada delgada oticamente transparente na fenda, a solução subirá prontamente por capilaridade para um nível ligeiramente

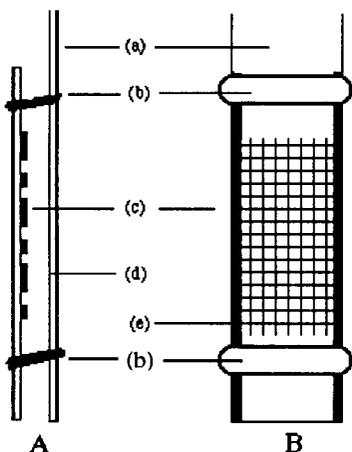


Figura 2. Eletrodo Oticamente Transparente de Camada Delgada. A. Vista lateral. (a) Vidro condutor com dimensão diferenciada para contato elétrico, (b) atadura de teflon (Vedarosca) (c) minitela de ouro (d) Filme de óxido de índio dopado com estanho (e) espaçador de teflon (suporte de indicador de pH).

superior ao do feixe óptico. A conexão entre o vidro condutor e o potenciostato é feita com uma garra de jacaré em um dos vidro que deverá ser aproximadamente 50mm mais alto. Toda a operação dura aproximadamente cinco minutos.

RESULTADOS E CONSIDERAÇÕES

A compactibilidade do sistema pode ser visualizada pela figura 3A, que ilustra o conjunto montado no porta cubetas de um espectrofotômetro. O corpo da célula está fixo na base de Nylon por encaixe, conferindo uma boa adaptabilidade ao sistema. Na figura 3B, pode-se visualizar o eletrodo de camada delgada oticamente transparente. As ataduras de teflon e os espaçadores são materiais de baixíssimo custo e facilmente encontrados nos laboratórios e são descartáveis. O contato da tela se dá sobre toda a superfície do óxido de índio sem que haja qualquer tipo de agressão mecânica, o que permite que o ciclo de reutilização da minitela de ouro seja extenso.

O desempenho eletroquímico do eletrodo de camada delgada oticamente transparente, foi testado com o CIMnP(Ph)_4 em acetonitrila utilizando como eletrólito suporte o perclorato de tetrabutilamônio (TBAClO_4). O percurso (0,10mm) ótico foi determinado pela utilização da lei de Lambert-Beer. O

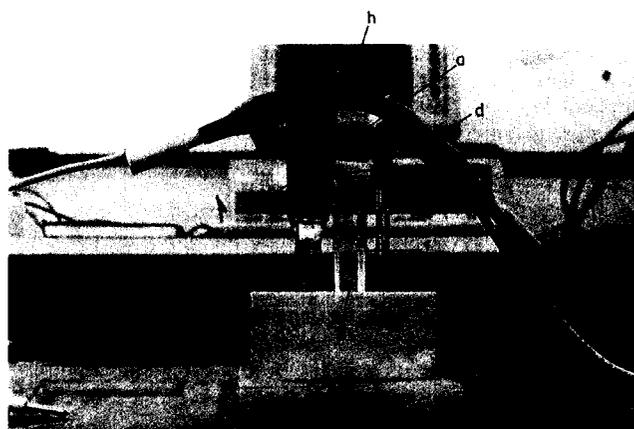
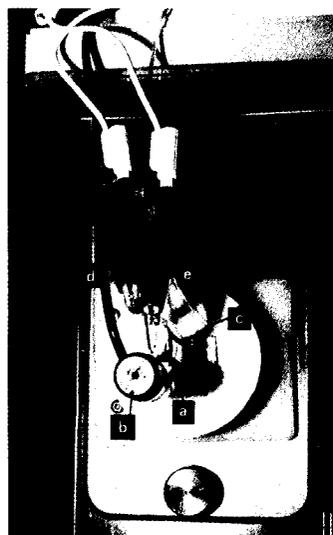


Figura 3. (A) Vista Superior do conjunto montado no porta cubetas de um espectrofotômetro (a) Eletrodo de camada delgada oticamente transparente (b) eletrodo de referência (c) entrada de gás e (d) contatos do eletrodo auxiliar e referência (e) contato do eletrodo de trabalho. (B) Vista frontal do eletrodo de camada delgada oticamente transparente (f) espaçadores de teflon, (g) minitela de ouro (h) contato entre o vidro condutor de óxido de índio e o potenciostato.

CIMnP(Ph)₄ apresenta em acetonitrila uma forte banda de transferência de carga⁹ em 476 nm com ϵ de $6,4 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. O tempo de resposta do eletrodo é medido fixando-se o comprimento de onda em 476 nm. Observou-se uma diferença significativa do tempo de resposta entre o sistema com a minitela de ouro e o sistema formado apenas pelo vidro condutor. A minitela de ouro atua de maneira muito eficaz aumentando o tempo de resposta e a reprodutibilidade. Com a aplicação de potencial E_{APLICADO} em -0,40 V observa-se o desaparecimento da banda de transferência de carga. Neste caso, em 30s todo o Mn(II) foi convertido para o Mn(III). O tempo de resposta se enquadra com o descrito na literatura⁴, e faz com que o sistema seja utilizado para o monitoramento de cinética de reações lentas. A figura 4A ilustra o desaparecimento da banda de transferência de carga em 476nm do Mn(III) e o seu aparecimento em 442nm evidenciando o surgimento da espécie Mn(II). Espectro semelhante foi obtido para os mesmos valores de potenciais no sentido da reoxidação do CIMn(II)P(Ph)₄, indicando que o comportamento redox de um eletrodo de camada delgada é sempre reversível. A equação de Nernst relaciona a concentração das espécies oxidadas para a reduzida na superfície do eletrodo com relação ao potencial aplicado. No caso de um eletrodo opticamente transparente a aplicação de determinado potencial E_{APLICADO} prontamente modifica a relação $[\text{Mn(III)}] / [\text{Mn(II)}]$ em acordo com a equação:

$$E_{\text{APLICADO}} = E^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{[\text{Mn(III)}]}{[\text{Mn(II)}]} \quad (1)$$

A Figura 4B mostra o intercepto do traçado gráfico do potencial aplicado E_{APLICADO} vs. $\log ([\text{Mn(III)}] / [\text{Mn(II)}])$. Para ilustrar a reversibilidade do sistema, o processo reverso foi utilizado na determinação de E^0 . O traçado gráfico é linear como prevê a equação 1, com inclinação em 59 mV, o que corresponde a um valor de n de 1 elétron e o intercepto em -

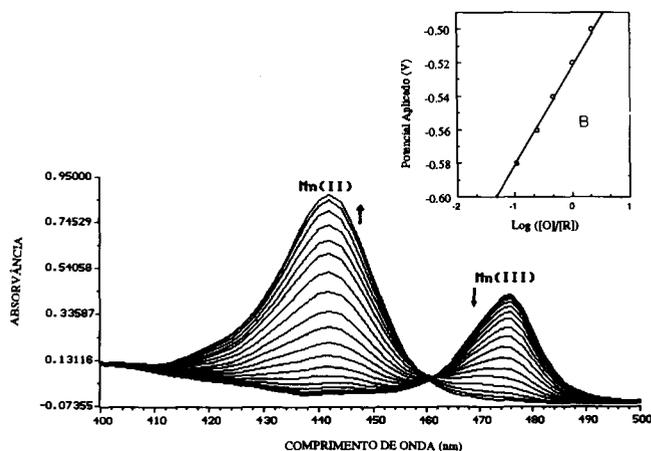


Figura 4. (A) Espectro da redução do CIMnP(Ph)₄ em acetonitrila obtido no Eletrodo de Camada Delgada Opticamente Transparente. (B) Traçado gráfico do E_{APLICADO} versus $\log ([\text{O}]/[\text{R}])$ obtido do espectro da reoxidação do CIMnP(Ph)₄ em acetonitrila. Eletrodo de referência Ag/AgNO₃ em acetonitrila.

0,52V vs. Ag/AgNO₃ o que corresponde a E^0 de 0,017 V vs. ENH. O valor de -0,012 V vs. ENH para o E^0 foi obtido por Schultz e Mu com a técnica de voltametria cíclica¹⁰. Diversos eletrodos de camada delgada foram confeccionados com resultados perfeitamente iguais conferindo boa reprodutibilidade ao sistema. A facilidade com que o eletrodo de camada delgada pode ser confeccionado, aliado ao baixo custo, torna o sistema aplicável também em aulas práticas de cursos de graduação, dando ao aluno iniciante a oportunidade de conhecer a técnica de espectroeletrólítica.

CONCLUSÃO

A construção de uma célula compacta de teflon pode servir de suporte para um eletrodo de camada delgada opticamente transparente, conferindo grande versatilidade ao sistema. A confecção do eletrodo de camada delgada com a utilização de vidro revestido com óxido de índio dopado com estanho permite que o contato com a minitela de ouro seja eficiente e livre de danos mecânicos, prolongando o ciclo de reutilização da minitela. O uso de espaçadores de teflon obtidos de tiras comerciais de indicador de pH vencidos, aliado ao uso de fitas flexíveis de teflon usados em vedação de rosca para atar as placas, torna o sistema de baixíssimo custo e de fácil operação. Os parâmetros eletroquímicos foram testados e estão todos em conformidade com outros sistemas descritos na literatura. O sistema também é recomendável para o uso em aulas práticas ou demonstrativas.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao apoio financeiro do CNPq que financiou este trabalho através dos processos n° 400847/93 e da FINEP. M. M. Paula agradece a CAPES pela concessão de bolsa durante a fase inicial deste trabalho. Os autores também agradecem ao mestrando Friedrich Georg Mitteltädt por suas brilhantes sugestões nas etapas de elaboração deste trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Winograd, N., Kuwana, T., "Spectroelectrochemistry at Optically Transparent Electrodes", in "Electroanalytical Chemistry" Vol 7, A. J. Bard, Ed., Marcel Dekker, New York, N. Y., 1974.
2. Heineman, W. R.; Norris, J.; Goelz, J. F.; *Anal. Chem.*, (1975) **47**, 79.
3. DeAngelis, T. P.; Heineman, W. R.; *J. Chem. Ed.* (1976), **53**, 594.
4. Heineman, W. R.; *Anal. Chem.*, (1978) **50**, 390A, 1765.
5. da Luz, D.; Franco, C. V.; Vencato, I.; Neves, A.; *J. Coord. Chem.* (1992), **26** 269.
6. Para nomenclatura das porfirinas, ver: "Nomenclature of Tetrapyrroles (IUPAC Recommendations, 1986), *Pure Appl. Chem.* (1987) **59**, 779.
7. Boucher, L. J.; *J. Amer. Chem. Soc.*, (1969), **90**, 6640.
8. Os dados de análise elementar de CHN foram os seguintes, Calc % (Exp%): MnCIP(Ph)₄; C:75,16(74,80) H: 4,01 (3,96) N : 7,97 (7,67)
9. Boucher, L. J.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1970), **6**, 2725 .
10. Mu, X. H.; Schultz, F. A., *Electroanal. Chem.*, (1993), **49**, 361.