

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) (21) **PI 0306244-9 A**

(22) Data de Depósito: 15/12/2003
(43) Data de Publicação: 16/08/2005
(RPI 1806)



(51) Int. Cl⁷.:
C23F 15/00
C23C 22/73
C07C 229/16

(54) Título: **O USO DE EDTA PARA PREVENIR A PASSIVAÇÃO DE ELETRODOS SÓLIDOS POR OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS**

(71) Depositante(s): Universidade Estadual de Campinas - Unicamp (BR/SP)

(72) Inventor(es): Lauro Tatsuo Kubota, Rosangela Margarete de Carvalho

(74) Procurador: Maria Cristina Valim Lourenço Gomes

(57) Resumo: "O USO DE EDTA PARA PREVENIR A PASSIVAÇÃO DE ELETRODOS SÓLIDOS POR OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS". A presente invenção refere-se ao desenvolvimento e otimização de uma metodologia para prevenir a passivação de eletrodos sólidos através da adição de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) sal dissódico no eletrólito suporte em medidas eletroquímicas de compostos fenólicos, bem como o estudo do papel do EDTA na modulação da oxidação de fenóis.

“O USO DE EDTA PARA PREVENIR A PASSIVAÇÃO DE ELETRODOS SÓLIDOS POR OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS”.

Refere-se o presente relatório ao desenvolvimento de uma metodologia para prevenir a passivação de eletrodos sólidos através da adição de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) no eletrólito suporte em medidas eletroquímicas de compostos fenólicos, bem como o estudo da influência do EDTA no comportamento eletroquímico de fenóis.

A perda da atividade do eletrodo durante a oxidação de compostos fenólicos, bem como de outros compostos orgânicos aromáticos, é bem documentada na literatura (Iotov, P. I. e Kalcheva, S. V ; *J. Electroanal. Chem.* **442** (1998)19). Ficher e Ackerman, no início do último século descreveram que filmes na superfície dos eletrodos são formados durante a oxidação de compostos aromáticos com uma subsequente instabilidade e perda de precisão das medidas eletroquímicas (Fichter, F. e Ackerman; *Helv. Chem. Acta* **2** (1919) 583). Embora este fenômeno foi descrito há muito tempo, nenhuma solução prática para inibir a formação destes filmes foi proposta.

A oxidação eletroquímica de compostos fenólicos pode induzir a inativação dos eletrodos via a deposição de filmes eletroquimicamente polimerizados, os quais são formados quando fenox radicais interage com um substrato ainda não reagido. A acumulação dos produtos de reação, os quais levam a perda de atividade do eletrodo, é comumente referida como

envenenamento ou passivação (Yi H.; Wu, K.; Hu, S. e Cui, D.; *Talanta*, **55** (2001)1205).

Babai e Gottesfeld estudaram estes filmes poliméricos usando medidas de elipsometria para verificar o crescimento dos filmes formados na superfície de eletrodos de platina pela eletro-oxidação de compostos fenólicos em solução aquosa (Babai, M. e Gottesfeld, S.; *Surf. Sci.*, **96** (1980)461). Estes filmes poliméricos, com espessura entre 100 a 1000 Å, são porosos e com composição química irregular. Gattrell e Kirk também estudaram esses filmes e verificaram que na parte interna da camada de Helmholtz, o fenol é irreversivelmente adsorvido e a oxidação envolve a clivagem do anel. Na parte externa da camada de Helmholtz ocorre uma rápida oxidação com um rearranjo mínimo das moléculas (Gattrell, M. e Kirk, D. M.; *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993)1534). O fluxo da corrente inicial é devido as reações que ocorrem na parte externa da camada de Helmholtz e este fluxo de corrente continua até o bloqueio por produtos não reativos das reações que ocorrem na parte interna da camada, os quais tornam-se predominante.

Alguns procedimentos foram descritos na literatura, na tentativa de diminuir os problemas causados pelos filmes poliméricos formados na superfície dos eletrodos por oxidação eletroquímica de compostos fenólicos, entretanto eles são questionáveis quanto ao uso em eletroanálise de rotina. Membranas de celofane ou filmes poliméricos de Nafion® são empregados para cobrir a superfície do eletrodo com o propósito de

retardar a perda atividade do eletrodo (Yi H.; Wu, K.; Hu, S. e Cui,D.;
Talanta, **55** (2001)1205). A aplicação de membranas que recobre a
superfície ativa do eletrodo em medidas eletroquímicas resulta na perda de
sensibilidade, porque o transporte do analíto através da membrana é lento
5 em relação ao transporte de massa na solução.

A resposta dos eletrodos de carbono demonstra melhorar quando
suas superfícies são expostas em solventes como acetonitrila. Porém, a
resposta eletroquímica em um mesmo eletrodo pode diferir, mesmo que o
tratamento tenha sido realizado da mesma forma (Bath, B. D.; Martin, H. B.;
10 Wightman, R. M. e Anderson, M. R; *Langmuir*, **17** (2001)7032). Isto pode
ocorrer porque superfícies de carbono contêm muitas funcionalidades
químicas e estruturas em suas interfaces que podem afetar
dramaticamente nas cinéticas heterogenias de reações redoxes bem como
adsorção de analítos (DuVall,S.H. e McCreey, R. L.; *J. Am. Chem. Soc.* **71**
15 (2000)4594). Outro procedimento proposto para prevenir a formação de
filmes na superfície de eletrodos sólidos é o pré-tratamento eletroquímico
que mantém o nível de alta atividade de eletrodos de carbono e metais
nobres (Zhang, L.; Sun, Y. e Lin, X.; *Analyst* **126** (2001)1760). O pré-
tratamento usualmente consiste em alternância da polarização anódica e
20 catódica no eletrodo. Contudo, este tratamento não é efetivo para remoção
de produtos adsorvidos de compostos fenólicos oxidados (Cai, C-X. e Xue,
K-H.; *Microchem. J.* **61** (1999)183).

Descreve-se aqui: o desenvolvimento de uma nova estratégia para

prevenir a passivação de superfícies de eletrodos de carbono e metais nobres por fenóis durante medidas eletroquímicas pela simples adição de EDTA no eletrólito de suporte. A adição de EDTA no meio produz uma melhora significativa no comportamento eletroquímico de compostos fenólicos prevenindo a passivação. O ponto chave desta metodologia é o fato da eletroatividade dos eletrodos, para compostos fenólicos, ser mantida por longos períodos de uso dos mesmos quando em presença de EDTA. Este fato fez com que a estratégia aqui descrita resultasse em uma metodologia simples e rápida.

A metodologia descrita envolve a simples adição de EDTA no eletrólito suporte juntamente como composto fenólico a ser determinado e/ou estudado eletroquimicamente. Os compostos eletrodos e fenólicos estudados neste trabalho foram dopamina (3,4-dihidroxifenilamina, DA), catecol (1,2-dihidroxibenzeno, CC) e 4-aminofenol (APH), sendo os eletrodos; grafite pirolítico, carbono vítreo, platina e fibras de carbono.

Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação de uma solução de dopamina ($2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) em eletrodos de grafite pirolítico, carbono vítreo, platina e fibras de carbono são mostrados na Figura 1A-D. As varreduras foram realizadas utilizando plantina como eletrodo auxiliar e calomelano saturado como referência, em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,5 em ausência (a) e presença (b) de EDTA $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Em ausência de EDTA, em eletrodo de grafite pirolítico um pico anódicos bem definido e um largo pico anódico com um potencial formal

(E°) de 257 mV foi observado (Fig. 1A). O produto de oxidação da dopamina é provavelmente reduzido em duas etapas, em eletrodo de carbono vítreo onde dois picos sobrepostos aparecem (Fig.1B). Este comportamento é concordante com o descrito por Ciolkowski e colaboradores (Ciolkowski, E. L.; Cooper, B. R.; Jankowski, J. A.; Jorgenson, J. J. W. e Wightman, R. M.; *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992)2815), os quais atribuem um pico a o-quinona e outro para o o-dopaminacromo durante a redução eletroquímica. Quando o EDTA esta presente na solução, a redução ocorre em uma etapa. Isto indica que o EDTA tem um efeito bloqueador nas reações de pós-transferência eletrônica afetando então a formação da o-dopaminaquinona. Este efeito é de interesse especial para propósitos analíticos, porque o produto final, o-dopaminacromo, pode sofrer reações de polimerização na superfície do eletrodo, produzindo compostos como melanina (Lane, R. F. e Hubbard, A. T.; *Anal. Chem.* **48** (1976)1287), resultando no envenenamento do eletrodo (Ciszewski, A. e Milczarek, G.; *Anal. Chem.* **71** (1999)1055).

Em presença de EDTA uma mudança no formato dos voltamogramas cíclicos é observada, e a separação dos picos (ΔE_p) e potencial formal (E°) decresce, Tabela 1.

Este comportamento sugere que o EDTA melhora o processo eletroquímico redox. O mesmo comportamento foi observado para o catecol e 4-aminofenol.

A dopamina é oxidada no eletrodo de platina em 405 mV e o voltamograma cíclico correspondente apresenta os picos anódico e catódico bem definidos com E^0 de 329 mV (Fig. 1C). Neste caso na presença de EDTA, o formato do voltamograma não mudou significativamente, entretanto, um decréscimo nos valores dos parâmetros eletroquímicos foi observado, Tabela 1.

Tabela 1: Parâmetros eletroquímicos calculados por voltametria cíclica para dopamina $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tipo de eletrodo	E^0 /mV		ΔE_p /mV		$I_{p,a}/I_{p,c}$	
	EDTA		EDTA		EDTA	
	Ausência	Presença	Ausência	Presença	Ausência	Presença
Platina ^a	329	198	195	174	1.39	0.94
Carbono Vítreo ^b	285	170	105	57	1.54	1.47
Grafite pirolítico ^c	258	170	117	53	1.66	1.25
Fibras de carbono ^d	296	334	235	476	1.78	8.48

a and d- $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}] = 1.2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

b and c - $[\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}] = 2.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Para o eletrodo de fibra de carbono, ambos os picos, anódico e catódico não são bem definidos na ausência de EDTA (Fig. 1D). Um comportamento interessante foi observado na presença de EDTA para o eletrodo de fibra de carbono, um aumento significativo na corrente de pico anódica, sugerindo um tipo de efeito eletrocatalítico na oxidação da dopamina. O efeito eletrocatalítico observado para o eletrodo de fibra de carbono pode ser atribuído à estabilização de intermediários via a formação de adutos na superfície do eletrodo e/dopamina. Este fenômeno está sendo estudado.

Sumarizando os voltamogramas cíclicos obtidos para dopamina, catecol e 4-aminofenol na presença de EDTA, apresentaram baixos

potenciais formais para todos os eletrodos, exceto para o eletrodo de fibra de carbono onde E^0 , ΔE_p e $I_{p,a}/I_{p,c}$ aumentam, Tabela 1.

A influência da concentração sob o potencial formal E^0 , é apresentada na Figura 2. Em uma concentração de $2,0 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} de dopamina em KNO_3 $0,1$ mol L^{-1} (pH 6,5 e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1}) E^0 diminui exponencialmente com o aumento da concentração da EDTA. Quando a razão EDTA/dopamina é maior que 5, para todos os eletrodos, E^0 torna-se independente da concentração de EDTA. Comportamento similar foi observado para catecol e 4-aminofenol.

A Figura 3 mostra a dependência do potencial formal (E^0), da solução em função do pH para a oxidação de uma solução contendo $2 \cdot 10^{-4}$ mol L^{-1} de dopamina em eletrodo de platina na ausência (curva a) e presença (curva b) de EDTA $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol L^{-1} . Na ausência de EDTA, o E^0 é independente do pH no limite de $4,5 < \text{pH} < 6,5$ (Fig.3-curva a). Entretanto, foi verificado que em baixos valores de pH ($1 < \text{pH} < 3$) o E^0 da dopamina é deslocado cerca de 55 mV/pH com o aumento do mesmo, sugerindo um próton acoplado a transferência de elétrons. Estes valores corroboram com outros resultados descritos na literatura, onde a ordem de transferência próton/elétron são dependentes do pH, sendo que para pH acima de $3,5$ o potencial de pico anódico é independente do pH (Laviron, E.; *J. Electroanal. Chem.* **164** (1984) 213). Na presença de EDTA, o E^0 é muito maior que o verificado para dopamina na ausência de EDTA, indicando que a oxidação da dopamina no eletrodo de platina é facilitada. Entre os pH $4,5$ e $5,5$ o E^0 é

dependente do pH, com uma inclinação de 80 mV/pH. Em pH 6,5 o comportamento é similar a ausência de EDTA, onde o E^0 torna-se independente do pH (Fig. 3- curva b). O mesmo comportamento voltamétrico em função do pH foi observado para o catecol e 4-aminofenol na presença de EDTA nos eletrodos de carbono e grafite pirolítico.

O potencial formal (E^0) e a intensidade da corrente de pico, obtidos para uma concentração fixa de dopamina e EDTA de $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente, são independentes da concentração do eletrólito suporte (KNO_3) para concentrações entre 0,025 a $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Este comportamento também foi observado para catecol e 4-aminofenol.

A corrente anódica para oxidação da dopamina, catecol e 4-aminofenol é dependente da raiz quadrada da velocidade de varredura, indicando que o processo é controlado por difusão. Entretanto, para dopamina o aumento da velocidade de varredura, os valores de E^0 tornam-se mais positivos, sugerindo uma reação química acoplada. Este comportamento pode ser explicado se, na primeira etapa, a dopamina é oxidada na superfície do eletrodo formando DA_{ox} . Este produto intermediário reage com o EDTA dando um complexo $\text{DA}_{\text{ox}}\text{EDTA}$. Conseqüentemente, o equilíbrio da reação redox é deslocado, o qual facilita a oxidação da dopamina. A formação do complexo $\text{DA}_{\text{ox}}\text{EDTA}$ minimiza a polimerização dos produtos oxidados, o que pode ser verificado por sucessivas varreduras.

Os parâmetros eletroquímicos do catecol e 4-aminofenol listados na

Tabela 2 para eletrodo de grafite pirolítico, demonstram que na presença de EDTA, a transferência de elétrons é facilitada entre os compostos fenólicos e os eletrodos, o que pode também ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 2: Parâmetros eletroquímicos dos compostos fenólicos, empregando eletrodo de grafite pirolítico.

Composto	E ⁰ /mV		E _{p,ox} /mV		i _{p,a} /i _{p,c}	
	EDTA		EDTA		EDTA	
	Ausência	Presença	Ausência	Presença	Ausência	Presença
Dopamina ^a	258	170	117	53	1.66	1.25
Catecol ^b	356	246	480	391	1.82	1.15
4- aminofenol ^c	193	98	278	144	2.53	0.84

a - DA = 2,0 10⁻⁴ mol L⁻¹ e Na₂H₂EDTA = 1,2 10⁻³ mol L⁻¹

b e c - CC e APH = 2,0 10⁻⁴ mol L⁻¹ e Na₂H₂EDTA = 2,0 10⁻³ mol L⁻¹

5 Um importante ponto que chama a atenção na metodologia aqui desenvolvida é a estabilidade do sistema durante sucessivos ciclos. A Figura 4 mostra a resposta relativa da corrente do pico anódico para a oxidação da dopamina em sucessivas voltametrias cíclicas, na presença e ausência de EDTA, para o eletrodo de platina. Na ausência de EDTA
10 verifica-se um decréscimo de aproximadamente 20 % da corrente, em consequência da passivação da superfície do eletrodo. Enquanto que na presença de EDTA este fenômeno não é observado, levando a conclusão que este agente quelante previne a passivação do eletrodo. Este comportamento também foi observado para os eletrodos de carbono vítreo
15 e grafite pirolítico.

Complementando, foi verificado que o EDTA muda a resposta eletroquímica (Figura 5), mas não é fortemente adsorvido na superfície do

eletrodo. Se, em um primeiro passo, o eletrodo de platina é exposto em uma solução contendo EDTA $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ durante 20 ciclos (Figura 5A), e então lavado com água e subseqüentemente introduzido na solução contendo somente dopamina (Figura 5B-a), nenhum efeito na resposta eletroquímica é observado, indicando que o EDTA não é adsorvido na superfície do eletrodo. O efeito é observado somente quando o EDTA está presente na solução (Figura 5B-b).

Eletrodos de trabalho como platina, carbono vítreo, grafite pirolítico, bem como, fibras de carbono, exibem uma atividade reduzida para oxidação de compostos fenólicos em geral como consequência do envenenamento da superfície por filmes. Estes filmes são gerados pela polimerização de fenox radicais produzidos na etapa de oxidação. Estes processos de polimerização podem ser inibidos por adição de EDTA no eletrólito suporte, prevenindo a passivação do eletrodo.

O mecanismo envolvido para o comportamento eletroquímico da dopamina na presença de EDTA é um assunto de continua investigação. Entretanto, dois mecanismos podem ser sugeridos: (i) o processo de transferência eletrônica do composto fenólico/eletrodo na presença de EDTA pode ser similar ao observado para surfactantes, com um caráter anfifílico, os quais são hábeis para mudanças nas propriedades elétricas na interface eletrodo/solução, tornando a transferência de elétrons facilitada, ou (ii) uma reação química após o processo eletroquímico (mecanismo EC), como descrito acima.

A adição de EDTA no eletrólito suporte é uma estratégia eficiente e simples para prevenir a passivação do eletrodo por dopamina, bem como por outros compostos fenólicos, possibilitando a quantificação destes compostos por eletrodos sólidos e técnicas eletroquímicas.

REIVINDICAÇÕES

1. "O USO DE EDTA PARA PREVENIR A PASSIVAÇÃO DE ELETRODOS SÓLIDOS POR OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS", caracterizada pelo desenvolvimento de uma metodologia para prevenir a passivação de eletrodos sólidos por compostos fenólicos.

2. "O USO DE EDTA PARA PREVENIR A PASSIVAÇÃO DE ELETRODOS SÓLIDOS POR OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS", caracterizada pela modulação da oxidação de compostos fenólicos como Dopamina com o uso de EDTA.

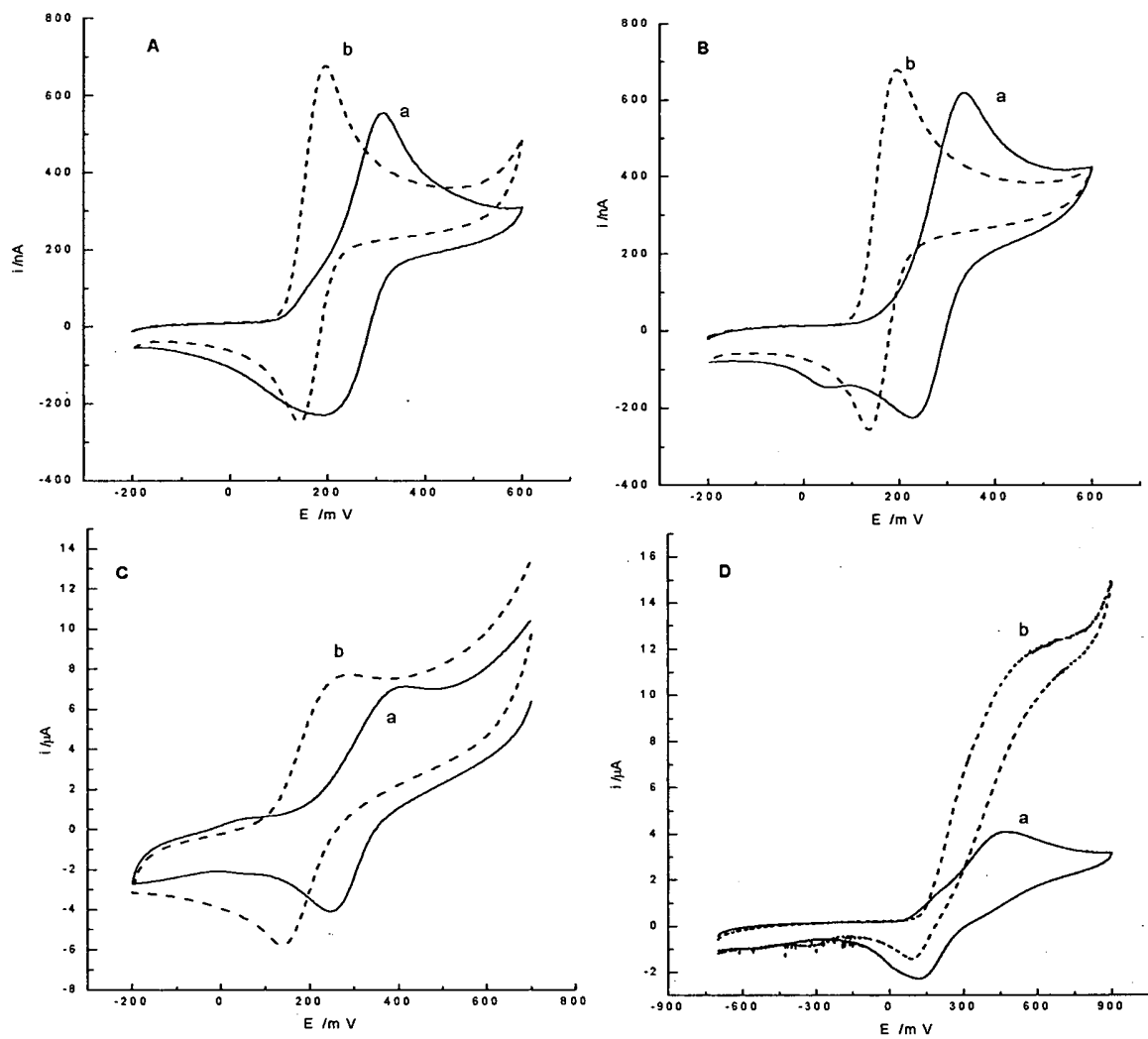


Figura 1

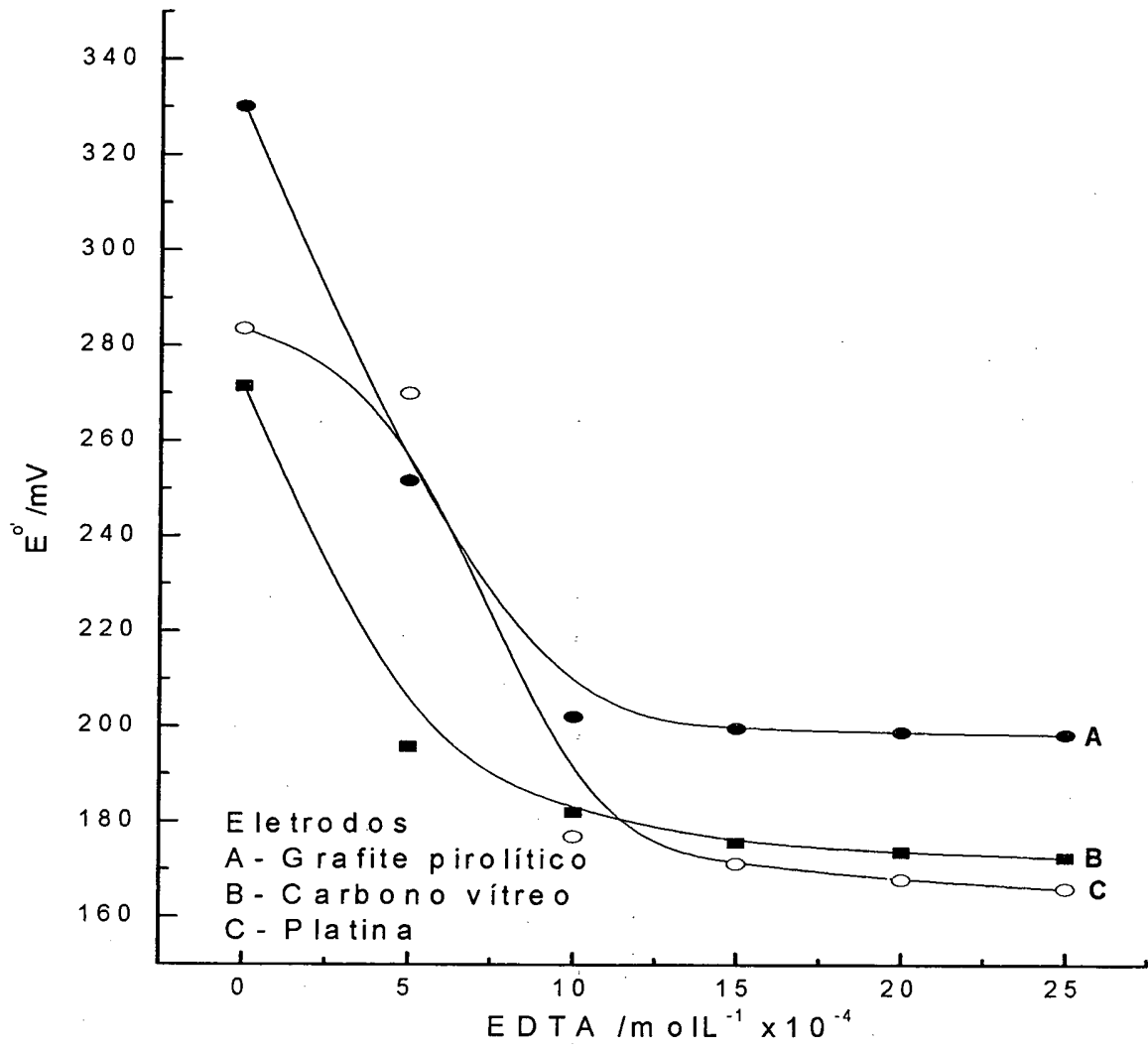


Figura 2

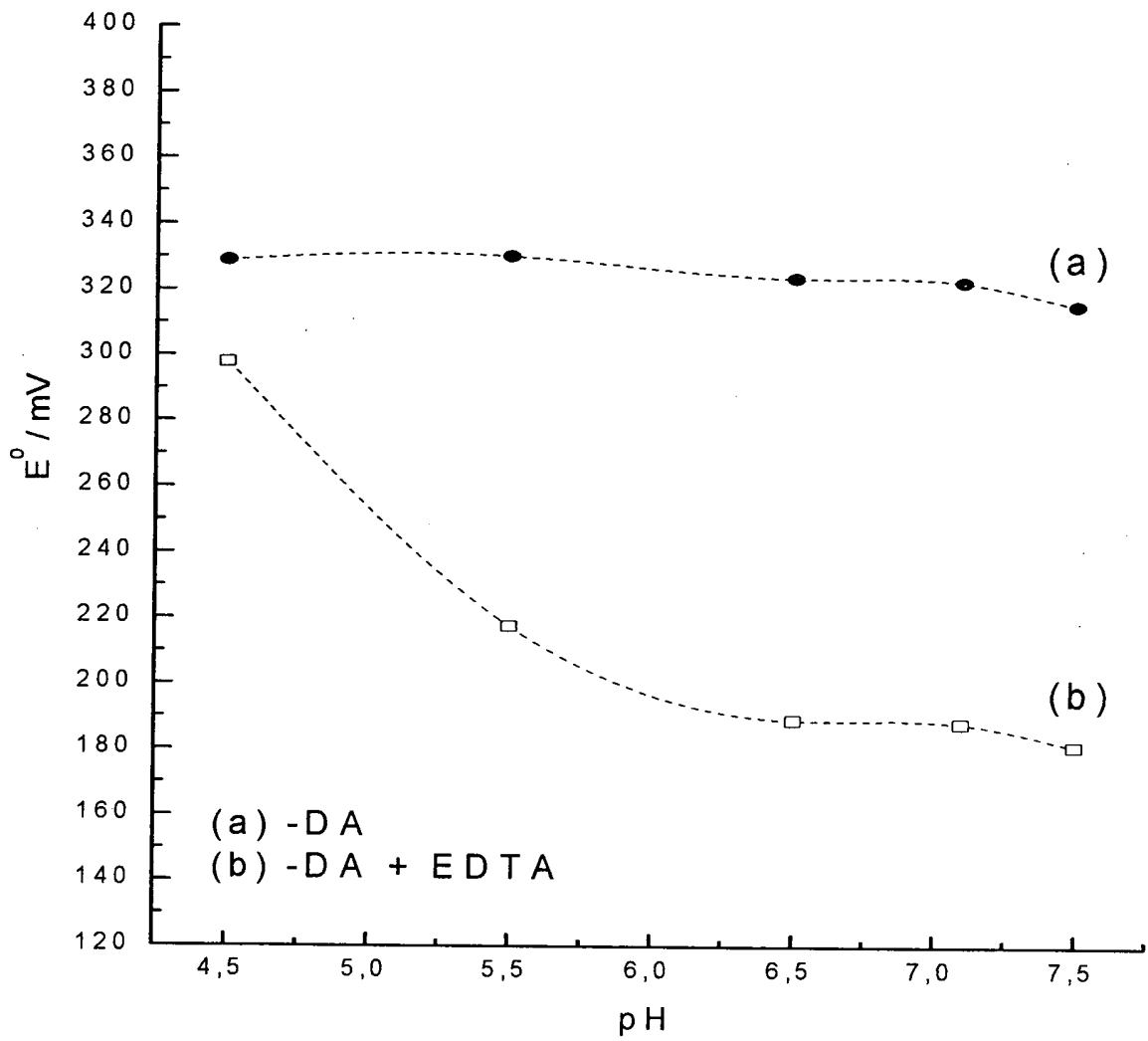


Figura 3

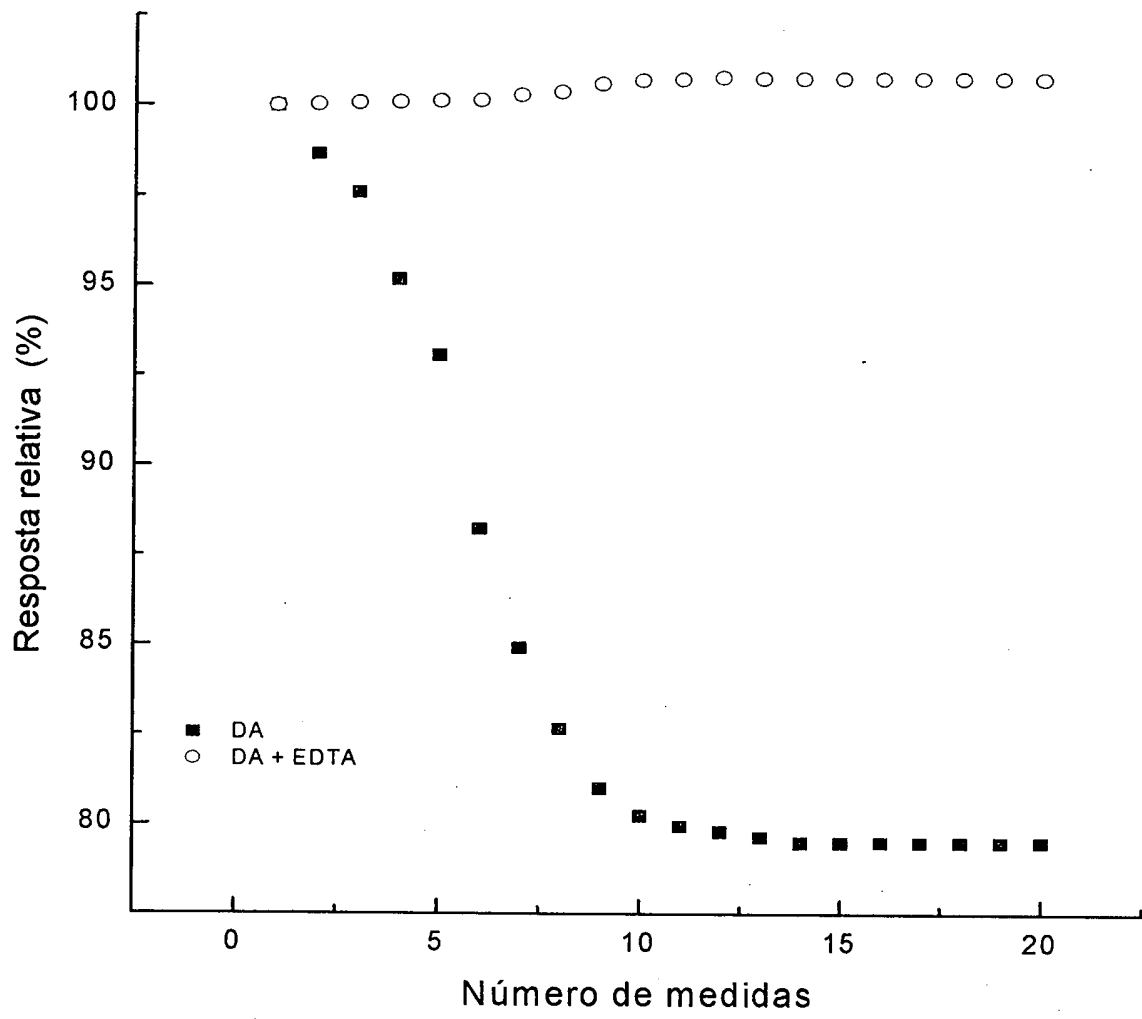


Figura 4

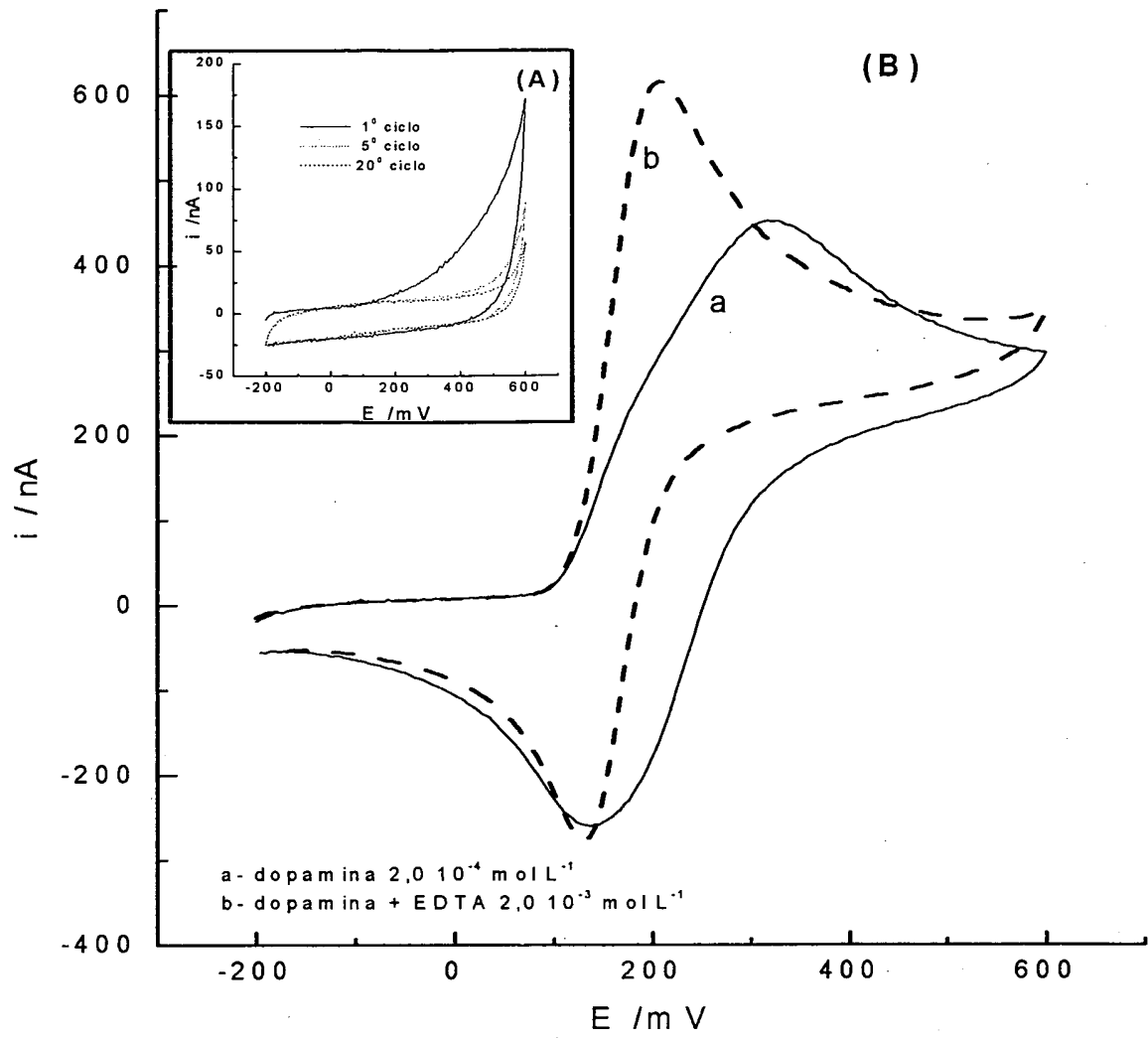


Figura 5

RESUMO

“O USO DE EDTA PARA PREVENIR A PASSIVAÇÃO DE ELETRODOS SÓLIDOS POR OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS FENÓLICOS”.

5 A presente invenção refere-se ao desenvolvimento e otimização de uma metodologia para prevenir a passivação de eletrodos sólidos através da adição de ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) sal dissódico no eletrólito suporte em medidas eletroquímicas de compostos fenólicos, bem como o estudo do papel do EDTA na modulação da oxidação de fenóis.