



BRUNO MORANDI PIRES

**ESTRATÉGIA DE MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS COM FILMES DE AZUL DA
PRÚSSIA A PARTIR DE COMPLEXO PENTACIANO FERRATO**

CAMPINAS

2014



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

BRUNO MORANDI PIRES

ESTRATÉGIA DE MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS COM FILMES DE AZUL DA PRÚSSIA A PARTIR DE COMPLEXO PENTACIANO FERRATO

ORIENTADOR: PROF. DR. JULIANO ALVES BONACIN

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA NA
ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA
POR BRUNO MORANDI PIRES, E ORIENTADA PELO PROF. DR. JULIANO ALVES BONACIN.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2014

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Química
Simone Lucas Gonçalves de Oliveira - CRB 8/8144

P665e Pires, Bruno Morandi, 1989-
Estratégia de modificação de eletrodos com filmes de azul da Prússia a partir de complexo pentacianoferrato / Bruno Morandi Pires. – Campinas, SP : [s.n.], 2014.

Orientador: Juliano Alves Bonacin.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Azul da Prússia. 2. Eletrodos quimicamente modificados. 3. Cianoferratos. 4. Sensores. 5. Ácido ascórbico. I. Bonacin, Juliano Alves. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Strategy for electrode modification with Prussian blue films using pentacyanoferrate complexes

Palavras-chave em inglês:

Prussian blue

Chemically modified electrodes

Cyanoferrates

Sensors

Ascorbic acid

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Juliano Alves Bonacin [Orientador]

Jackson Dirceu Megiatto Júnior

Marcos José Leite Santos

Data de defesa: 01-08-2014

Programa de Pós-Graduação: Química

"Cedo ou tarde você vai perceber, como eu, que há uma diferença entre conhecer o caminho e percorrer o caminho".

Morpheus – Matrix (1999)

Agradecimentos

Ao meu orientador, Prof. Juliano Bonacin pelos valiosos ensinamentos durante o desenvolvimento deste trabalho, pelas longas discussões, pela motivação e pela vontade em produzir ciência de qualidade.

Aos professores André Formiga e Pedro Corbi pelo convívio, pelas discussões e pelo conhecimento transmitido ao longo dos últimos meses.

Aos colegas do grupo: Bianca, Flávia, Kalil, Mariana, Mayara, Nathana, Pãmyla e Vera por toda ajuda que foi oferecida, pelas boas discussões, pela amizade, pelas risadas, e por toda convivência durante estes dois anos.

Aos colegas de laboratório: Bárbara, Camila, Cíntia, Douglas, Eduardo, Fernando, Helen, Irlene, Júlia, Marcos, Nina, Rafael, Sérgio e Sabrina pelas colaborações, amizade e pelas saídas em grupo.

Ao técnicos dos laboratórios de ensino: Ana Paula, Daniel, Divino, Eraldo e Miriam por toda colaboração e paciência durante estes últimos meses.

Aos meus amigos Oscar (Pinky) e Thiago (Bronson) pela amizade de longa data, pelas saídas e pelas longas conversas.

À Marjorie, pela paciência, por torcer pelo sucesso de cada experimento, por ser companheira em todos os momentos e por me motivar todos os dias a seguir meus sonhos, quaisquer sejam eles.

Aos meus pais Pedro e Sueli e meu irmão Vítor pelo apoio, motivação e que, mesmo à distância, estiveram sempre ao meu lado me incentivando a fazer o que gosto e o que acho correto. Agradeço a eles por ter chegado até aqui.

Agradeço ao CNPq pela bolsa de estudos concedida.

Bruno Morandi Pires

Formação

Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Mestrado em Química, Instituto de Química (Ago/12 Ago/14)

Área de Concentração: Química Inorgânica

Graduação em Bacharelado em Química, Instituto de Química (Fev/07-Jul/11)

Atividades acadêmicas

Bolsista de Iniciação Científica PIBIC/CNPq, Instituto de Química (Ago/09-Jul/11)

Área de concentração: Físico-química

Projetos desenvolvidos:

“Recobrimento de telas de polipropileno para tratamento de incontinência urinária com poli(álcool vinílico) eluidor de óxido nítrico.”(Ago/09-Jul/10).

“Propriedades físico-químicas e de superfície de poli(álcool vinílico) esterificado com ácido cítrico.” (Ago/10-Jul/11).

Publicações

Prudente, A.; Riccetto, C.L.Z.; Simões, M.M.S.G.; Pires, B.M.; de Oliveira, M.G.; “Impregnation of implantable polypropylene mesh with S-nitrosoglutathione-loaded poly(vinyl alcohol)”;*Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 108, 2013, 178-184.

Atividades Docentes

Monitor das disciplinas de graduação QI245 (Química de sólidos) e QG108 (Química Geral Teórica) no Instituto de Química da Unicamp (Ago/13 - Jul/14)

Experiência profissional

Estagiário na PPG Industrial do Brasil Ltda – (Jan/12 – Jul/12)

Área: Laboratório E-Coat

Principais atividades: Responsável por análises de controle de qualidade de tintas E-coat automotivas, suporte à pesquisa e desenvolvimento, contato com clientes e suporte técnico.

Informações adicionais

Gerente de projetos, All Química Consultoria Júnior (Empresa Jr.) (Set/11-Jan/13)

RESUMO

ESTRATÉGIA DE MODIFICAÇÃO DE ELETRODOS COM FILMES DE AZUL DA PRÚSSIA A PARTIR DE COMPLEXO PENTACIANOFERRATO

Complexos de cianoferratos receberam destaque na década de 70, com a investigação de suas estruturas eletrônicas e reatividade. Estas espécies possuem grande afinidade por compostos N-heterocíclicos e a modificação com diferentes ligantes permite a modulação suas propriedades e reatividades. Esses complexos também podem produzir o azul da Prússia, que é um mimético da enzima peroxidase.

Neste trabalho, foi sintetizado o complexo de pentacianoferrato (II) $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ (isn= 4carboxilatopiridina ou isonicotinato), que foi utilizado na obtenção filmes de azul da Prússia a partir de deposição sobre eletrodos de carbono vítreo. Os filmes utilizados foram utilizados na determinação eletrocatalítica de ácido ascórbico, um analito de interesse biológico e industrial amplamente utilizado como antioxidante.

A caracterização do complexo foi realizada através de espectroscopia eletrônica UV-Vis, voltametria cíclica e espectroscopia vibracional. Experimentos de cinética de substituição do ligante N-heterocíclico mostram que a reação de troca por DMSO ocorre por mecanismo dissociativo, com parâmetros de ativação e cinéticos em concordância com complexos análogos descritos na literatura.

A partir do complexo sintetizado foi possível obter filmes finos de azul da Prússia estáveis em pH 3,0 e 5,0, utilizados na oxidação eletrocatalítica de ácido ascórbico, apresentando resposta linear na determinação deste analito. Também foi observada variação do potencial de pico anódico com o aumento do valor do pH. Com estes resultados, conclui-se que os filmes obtidos por essa metodologia têm grande potencial na construção de sensores eletroquímicos.

ABSTRACT

STRATEGY FOR ELECTRODE MODIFICATION WITH PRUSSIAN BLUE FILMS USING PENTACYANOFERRATE COMPLEXES

Cyanoferrate complexes have received attention in the 1970's, mainly the investigation of their electronic structures and reactivity. These species have a great affinity for N-heterocyclic compounds and the modification with different ligands allows the modulation of their properties and reactivities. These complexes can also produce Prussian blue, which is a well-known mimetic of peroxidase enzyme.

In this work, the pentacyanoferrate (II) complex $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ (isn = 4-carboxilatepyridine or isonicotinate) was used to obtain Prussian blue films deposited on the surface of glassy carbon electrodes. The films were used in the electrocatalytical quantification of ascorbic acid, which is a very important analyte in industries and biological systems.

The characterization of the complex was performed using cyclic voltammetry, UV-Vis and infrared spectroscopy. Substitution kinetics of the N-heterocyclic ligand indicated that the switch for DMSO occurs by a dissociative mechanism, with kinetic and activation parameters in agreement with analog complexes described in the literature.

The synthesized complex was used to obtain thin Prussian blue films which were stable at pH 3.0 and 5.0. The films were used in the catalytical electrooxidation of ascorbic acid, showing linear response for the determination of this analyte. From these results, it was possible to conclude that the films obtained using this methodology has great potential in the construction of electrochemical sensors.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	xix
Lista de tabelas.....	xxiii
1. Introdução	1
1.1 Química de coordenação do ferro	1
1.2 Pentacianoferratos	3
1.3 Azul da Prússia	4
1.3.1 Histórico e aplicações.....	4
1.3.2 Estrutura e características	5
1.3.3 Propriedades eletroquímicas	7
1.4 Modificação de eletrodos com filmes azul da Prússia	10
1.5 Ácido ascórbico	13
2. Parte Experimental	16
2.1 Reagentes.....	16
2.2 Equipamentos e métodos.....	16
2.2.1 Espectroscopia Vibracional	16
2.2.2 Espectroscopia UV-Vis	16
2.2.3 Eletroquímica.....	16
2.3 Obtenção e caracterização dos eletrodos modificados	17
2.4 Oxidação eletrocatalítica de ácido ascórbico	18
3. Síntese e caracterização dos complexos pentacianoferratos	19
3.1 Síntese do complexo precursor $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	19
3.2 Síntese do complexo $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (isn= 4-carboxilatopiridina)	20
3.3 Modelagem molecular.....	21
3.3.1 Metodologia	21
3.3.2 Geometrias calculadas	22
3.3.3 Espectro eletrônico teórico	27
3.4 Espectroscopia vibracional	28
3.4.1 Resultados experimentais e atribuição de bandas.....	28

3.4.2 Espectros vibracionais teóricos	34
3.5 Espectroscopia eletrônica	36
3.6 Comportamento eletroquímico	39
3.6.1 Voltametria cíclica.....	39
4. Estudos de estabilidade e reatividade do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$	43
4.1 Estudo do comportamento eletroquímico de soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em diferentes pHs.....	43
4.2 Influência do pH sobre a estabilidade do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$	46
4.3 Cinética de substituição do ligante N-heterocíclico na presença de DMSO.	50
5. Eletrodos modificados com filmes de azul da Prússia	56
5.1 Caracterização dos filmes depositados sobre eletrodo de carbono vítreo .	56
5.2 Oxidação eletrocatalítica de ácido ascórbico	61
6 Considerações finais.....	65
7. Referências.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Grupo Heme, que está presente na hemoglobina, mioglobina e outras proteínas, que são designadas como proteínas heme.....	2
Figura 2. Formação de azul da Prússia a partir de cloreto férrico e ferrocianeto de potássio ^[12]	4
Figura 3. Representação da estrutura cúbica do azul da Prússia, adaptado da referência ^[21]	7
Figura 4. Voltametria cíclica de eletrodo de ouro modificado com azul da Prússia em 1 N K ₂ SO ₄ , taxa de varredura 1 mV/s. Adaptado da referência ^[24] . E _{SCE} = E _{NHE} - 0,244 V.....	8
Figura 5. Espectros de absorção de eletrodos de óxido de estanho modificados com azul da Prússia em solução de KCl 0,1 M e pH 4,0 em diferentes valores de potencial. A) 0,824 V ; B) 0,04 V; C)1,64 V; D)1,34 V vs NHE. Adaptado da referência ^[24]	9
Figura 6. Esquema de um biosensor baseado em uma enzima oxidase e azul da Prússia. Adaptado da referência ^[14]	12
Figura 7. Esquema de biossensor óptico para glicose baseado em azul da Prússia.....	13
Figura 8. Reação da eletrooxidação do ácido ascórbico	14
Figura 9. Estrutura química de a) Ácido úrico e b) Dopamina, interferentes comuns na determinação eletroquímica de ácido ascórbico.	15
Figura 10. Fórmulas estruturais do ácido isonicotínico em solução aquosa e respectivos valores de pK _a	20
Figura 11. Estrutura otimizada do complexo [Fe(CN) ₅ (isn)] ⁴⁻ em DMSO modelada pelo método PCM utilizando DFT com o funcional PBE0 e função base def2-TZVP.	22
Figura 12. Densidade eletrônica dos orbitais moleculares com maior contribuição para o estado fundamental (a) e o estado excitado (b).	27
Figura 13. Espectro UV-Vis do complexo de [FeCN ₅ (isn)] ⁴⁻ utilizando DMSO como solvente.	28
Figura 14. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido isonicotínico e isonicotinato de sódio.	29
Figura 15. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos Na ₃ [Fe(CN) ₅ NH ₃] e Na ₄ [Fe(CN) ₅ (isn)].	31
Figura 16. Espectros vibracionais experimentais e calculados dos ligantes N-heterocíclicos (A) e dos complexos pentacianoferratos (B).	35

Figura 17. Coeficiente de absorvidade molar em função do comprimento de onda para complexos de pentacianoferrato (II) em meio aquoso.....	37
Figura 18. Voltamogramas de soluções aquosas dos complexos de pentacianoferratos na concentração $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl como eletrólito suporte. Velocidade de varredura 100 mV.s^{-1}	39
Figura 19. A) Voltamogramas de soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes velocidades de varredura. B) Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura.	42
Figura 20. Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varreduras para soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em diferentes valores de pH utilizando eletrodo de carbono vítreo.	44
Figura 21. Diferença entre os potenciais de pico de soluções do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em diferentes valores de pH na velocidade de varredura 100 mV s^{-1}	45
Figura 22. Variação do potencial de pico anódico (E_{pa}) em função do pH da solução tampão na velocidade de varredura de 100 mV.s^{-1}	46
Figura 23. Espectros UV-Vis de soluções do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ mantidos durante 1h em soluções tampão de Britton-Robinson em pH = 2,0 e 3,0 (A e C) respectivamente) e variação das bandas MLCT e intervalência no mesmo intervalo de tempo em pH 2,0 e 3,0 (B e D respectivamente).	47
Figura 24. Espectros UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em soluções tampão de Britton-Robinson, na faixa de pH de 4,0 a 12,0.	50
Figura 25. Curvas cinéticas normalizadas da reação de substituição do complexo de pentacianoferrato (II) em solução aquosa contendo DMSO. $\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (NaCl).....	52
Figura 26. Gráfico de $\ln k/T$ vs $1/T$ referente á reação de substituição do ligante isonicotinato por DMSO.	54
Figura 27. A) Voltamogramas em solução HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes taxas de varredura de filme de azul da Prússia depositado sobre eletrodo de carbono vítreo e B) relação entre correntes de pico e velocidades de varredura.	57
Figura 28. Estabilidade dos filmes de azul da Prússia durante 50 ciclos em solução tampão de Britton-Robinson nos valores de pH A) 3,0 B) 5,0 e C) 7,0.....	59
Figura 29. Voltamogramas dos eletrodos modificados com filmes de azul da Prússia em soluções tampão de Britton-Robinson em A) pH 3,0, B) pH 5,0 e C) pH 7,0.	61

Figura 30. Oxidação de ácido ascórbico com filmes de azul da Prússia através de voltametria cíclica e respectivas curvas de corrente em função da concentração do analito em soluções de pH 3,0 (A e B) e 5,0 (C e D). 62

Figura 31. Voltametria cíclica de eletrodo de carbono vítreo limpo (linha pontilhada) e modificado com filme de azul da Prússia (linha contínua) na presença de ácido ascórbico 200 μ M em tampão Britton-Robinson pH 5,0. 64

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Comprimentos de ligação selecionados (Å) e ângulos das ligações (graus) dos complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ com L = isonicotinato (isn) ou ácido isonicotínico (isnH) e dos ligantes livres obtidos através de cálculos PBE0/def2-TZVP DFT no vácuo e em DMSO.	23
Tabela 2 . Densidade de carga calculada sobre átomos e diferentes grupos no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ e no ligante isn livre.....	25
Tabela 3. Composição percentual dos orbitais moleculares envolvidos na MLCT calculados por TDDFT (PBE0/def2-TZVP).....	26
Tabela 4. Atribuição de bandas do espectro IV do ácido isonicotínico e do isonicotinato de sódio ^[52]	30
Tabela 5. Atribuição de bandas do espectro IV dos complexos $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ e $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]$	32
Tabela 6. Principais bandas dos espectros de infravermelho calculados (considerando efeitos de solvatação) e experimentais dos ligantes N-heterocíclicos e do complexo $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]$. Os valores apresentados estão em cm^{-1}	36
Tabela 7. Comparação dos valores de comprimento de onda máximo e absorvidades molares de complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$	38
Tabela 8. Potenciais formais de redução de complexos de pentacianoferrato encontrados na literatura.....	40
Tabela 9. Parâmetros calculados a partir dos voltamogramas das soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$	42
Tabela 10. Constantes de dissociação e parâmetros de ativação de complexos de pentacianoferrato (II).....	55
Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir de voltametria cíclica dos eletrodos modificados com filmes de azul da Prússia.	57
Tabela 12. Parâmetros de eletrodos modificados utilizados na detecção de ácido ascórbico por técnicas voltamétricas.	63

1. Introdução

1.1 Química de coordenação do ferro

Compostos de coordenação contendo ferro têm recebido atenção devido à presença deste metal em diversos sistemas bioquímicos. Praticamente todas as células utilizam ferro como cofator para atividades bioquímicas fundamentais como transporte de oxigênio, metabolismo energético e síntese de DNA. Esta amplitude de funções se deve à química de coordenação versátil e à reatividade redox do ferro, o que permite a sua associação com proteínas, ligação com oxigênio, além de participar de processos de transferências de elétrons e mediação de reações catalíticas ^[1]. A maioria do ferro encontrado no corpo humano (cerca de 2,1 g) encontra-se na hemoglobina presente nas hemácias e está envolvido em etapas de transporte de oxigênio. Também há uma quantidade considerável de ferro nos macrófagos (cerca de 600 mg) e na mioglobina muscular (cerca de 300 mg), enquanto o excesso de ferro corporal (cerca de 1 g) é armazenado no fígado.

A hemoglobina e a mioglobina são proteínas que foram largamente estudadas, sendo as primeiras proteínas cujas estruturas tridimensionais foram determinadas ^[2]. Como parte de um mecanismo evolutivo para o desenvolvimento de organismos multicelulares, foi necessário o desenvolvimento de proteínas com a capacidade de transporte de oxigênio, o que foi realizado a partir da incorporação de metais em sua estrutura, principalmente o ferro. Nas células, porém, o ferro livre pode proporcionar a formação de espécies reativas de oxigênio (ROS) como radicais hidroxil que podem causar sérios danos ao DNA e a outras macromoléculas. Desta forma, o ferro presente nas células encontra-se coordenado a um anel porfirínico localizado em um grupo heme situado nestas proteínas. A coordenação é feita pelos átomos de nitrogênio da porfirina, que estabilizam o ferro no estado de oxidação 2+. Perpendicular ao anel porfirínico, há

a coordenação de um resíduo de histidina, restando um sítio de coordenação no metal que se destina à coordenação do oxigênio (Figura 1)^[3].

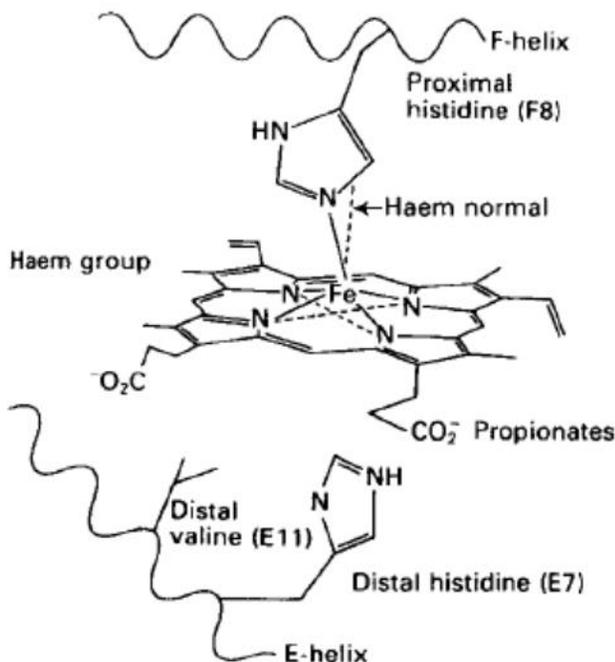


Figura 1. Grupo Heme, que está presente na hemoglobina, mioglobina e outras proteínas, que são designadas como proteínas heme.

Em outras enzimas como citocromo oxidase, peroxidase, catalase e citocromo P450 o ferro atua como ativador de oxigênio molecular. Nestas enzimas, o ferro encontra-se pentacoordenado e o sexto sítio de coordenação pode ser ocupado por moléculas de oxigênio, peróxido de hidrogênio ou, no caso do citocromo P450, pode formar ligações ferro-carbono com o substrato. A especificidade do substrato e a ativação do oxigênio podem ser determinadas pela interação entre o ferro do grupo heme e os ligantes, além do controle do estado de spin. A enzima citocromo oxidase é a enzima terminal da cadeia respiratória mitocondrial, ocupando a parede interna da membrana mitocondrial. Esta enzima catalisa a redução de oxigênio molecular a uma velocidade de 250 moléculas por segundo. Além disso, ela utiliza a energia produzida neste processo para movimentar prótons, que por sua vez contribuem para a formação de um gradiente quimiosmótico necessário para a síntese de ATP^[3].

1.2 Pentacianoferratos

Complexos do tipo $[M(CN)_5L]^{n-}$ em que $M = Fe, Ru$ e Os e L é um ligante variável (tipicamente H_2O, CN^-, NH_3 , aminas, NO , moléculas N-heterocíclicas, CO , entre outros) têm sido amplamente estudados. Os ligantes ciano (nomenclatura clássica e utilizada neste trabalho) ou cianidos (de acordo com a nova nomenclatura IUPAC de 2005^[4]) presentes nestes complexos são praticamente inertes em reações de substituição, restando apenas um sítio de coordenação disponível para a interação de mais moléculas. Desta forma, é possível avaliar a interação entre átomos doadores nos ligantes e o átomo de ferro central^[5]. De modo geral, trabalhos envolvendo estes complexos têm como objetivo a investigação de suas propriedades eletrônicas e reatividade^[6].

Os estudos de complexos de Fe e Ru tiveram início nas décadas de 1970 e 1980 respectivamente, desenvolvidos principalmente por Toma e Malin. Estes pesquisadores realizaram estudos cinéticos de formação e estabilidade de complexos de pentacianoferrato (II) contendo ligantes N-heterocíclicos^{[7][8]}. Os dados obtidos para os pentacianoferrato foram comparados com complexos análogos de pentaaminrutenatos. Os resultados mostram que os complexos de rutênio são mais inertes que os de ferro, o que é explicado pela maior capacidade de retrodoação dos complexos de Ru comparado aos complexos de Fe , devido a maior extensão radial dos orbitais 4d do rutênio^[9].

Complexos de pentacianoferratos possuem uma grande afinidade por compostos N-heterocíclicos, aminoácidos, sulfóxidos, tioéteres e tioamidas^[10]. A modificação destes complexos com diferentes ligantes possibilita a modulação de suas reatividades e a inclusão de grupos funcionais específicos nestes complexos. São complexos estáveis, e por isso são frequentemente utilizados em estudos de mecanismos aplicados a sistemas biológicos. Em estudos de mecanismos de transferência de elétrons, fatores como a labilidade do ligante L , presença de ligantes formadores de ponte ou com sítios reativos na outra molécula eletroquimicamente ativa são importantes para estudos mecanísticos, sejam de

esfera interna ou externa. O ligante CN^- ligado ao ferro tem características π aceptoras, e pode formar pontes entre dois centros metálicos ($\text{M-CN-M}'$), entre um metal e um eletrófilo (M-CN-R) ou entre dois átomos não metálicos. Além disso, os ligantes ciano podem atuar como aceptores de ligações de hidrogênio, como demonstrado por exemplo, em estudos de interação com proteínas^[11].

1.3 Azul da Prússia

1.3.1 Histórico e aplicações

O azul da Prússia ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Fe^{3+} e Fe^{2+} , respectivamente) é um composto inorgânico polimérico com características de semicondutor e de valência mista. É altamente insolúvel e facilmente preparado pela mistura entre cloreto férrico e ferrocianeto de potássio (Figura 2).



Figura 2. Formação de azul da Prússia a partir de cloreto férrico e ferrocianeto de potássio^[12].

Os primeiros relatos de trabalhos envolvendo azul da Prússia são do início do século XVIII pelos químicos alemães Diesbach e Dippel^[12] e, desde aquele período, tem se mostrado um produto de grande interesse comercial. Seu processo de obtenção foi mantido em segredo durante muitos anos após sua descoberta, sendo revelado apenas em 1724, ano no qual iniciaram a pesquisa e a produção de azul da Prússia em vários países europeus^[12]. Por cerca de 250 anos prestigiados químicos como Priestley, Scheele, Berthollet, Gay-Lussac e Berzelius tentaram definir a composição, estequiometria e estrutura deste composto^[13]. As primeiras aplicações do azul da Prússia restringiram-se à sua utilização como pigmento para tintas e tecidos, o que é feito até os dias atuais. Devido a sua afinidade por cátions monovalentes, ele é também muito utilizado na área médica em casos de envenenamento por elementos radioativos como céσιο e tálio^[12].

No final do século XX, o azul da Prússia ganhou destaque no desenvolvimento de sensores eletroquímicos devido à sua capacidade de catalisar a redução de peróxido de hidrogênio. A partir desta característica particular, foi possível desenvolver um grande número de biosensores baseados em enzimas oxidases com aplicações em análises clínicas, ambientais e de alimentos^[14].

Devido a suas propriedades estruturais, eletrônicas, redox e eletrocromáticas, o azul da Prússia tem sido objeto de estudo nas áreas de eletrocatalise, sensores e baterias, dispositivos eletrocromáticos e armazenamento de hidrogênio^{[15][16]}.

1.3.2 Estrutura e características

Durante muitos anos a estrutura do azul da Prússia foi objeto de investigação, tendo em vista a explicação de seu comportamento eletroquímico e sua atividade catalítica. Em um trabalho publicado por Davidson^[17] foi realizada pela primeira vez a distinção entre duas formas diferentes do azul da Prússia, denominadas solúvel e insolúvel. Essa nomenclatura não reflete a real solubilidade dos compostos em água, mas indica a facilidade de formação de uma dispersão coloidal estável^[18]. Estes termos são pouco apropriados, pois sabe-se que ambas

as formas são pouco solúveis ($K_{ps} = 10^{-40}$). De acordo com Keggin e Miles ^[19], a forma solúvel do azul da Prússia possui uma estrutura cúbica na qual os cátions ferro (II) estão em um arranjo cúbico de face centrada com os cátions ferro (III) ocupando os sítios octaédricos. A forma “insolúvel” difere da “solúvel” em virtude do excesso de íons férricos que substituem íons potássio em sítios tetraédricos.

A determinação da estrutura cristalina do azul da Prússia a partir de monocristais foi realizada por Ludi et al. A estrutura é muito diferente da proposta por Keggin e Miles, e foi obtida por medidas de densidade precisas e medidas de difração de elétrons e de nêutrons. É uma estrutura distorcida, com um quarto dos sítios de ferrocianeto desocupados e nenhum íon Fe (III) foi encontrado nos sítios tetraédricos. Além disso, os estudos indicaram a presença de 14-16 moléculas de água por cela unitária^[20]. A estrutura cúbica mais aceita para o azul da Prússia está representada na Figura 3.

A coloração azul deste composto é resultado da natureza de valência mista do ferro presente em sua estrutura. Ela surge a partir de uma transição de transferência de carga de intervalência, devido a transição de $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ para $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$ ^[12].

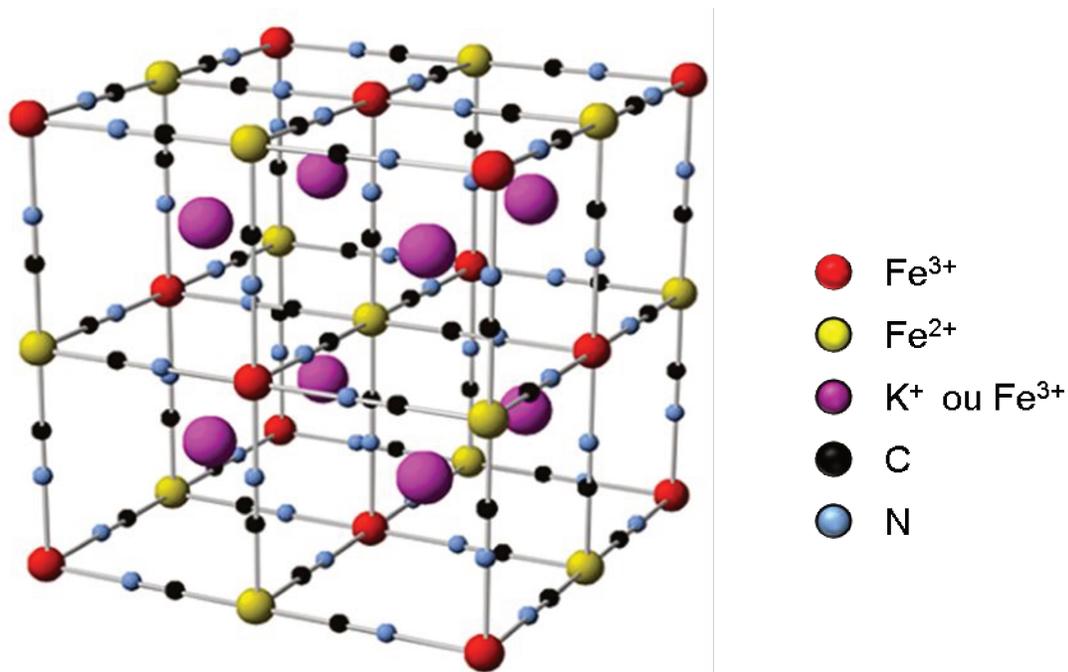
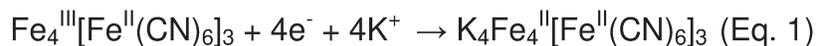


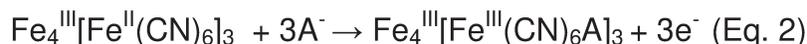
Figura 3. Representação da estrutura cúbica do azul da Prússia, adaptado da referência [21].

1.3.3 Propriedades eletroquímicas

O azul da Prússia é um composto inorgânico multi-eletrocromico, possuindo três estados redox característicos. A redução dos sítios de Fe (III) é acompanhada da perda de coloração dando origem ao composto conhecido como branco da Prússia (sal de Everitt). Neste processo, a transferência de elétrons é compensada pelo aprisionamento de cátions no interior do material, de acordo com a equação 1:



Em potenciais altamente anódicos o azul da Prússia é convertido em sua forma completamente oxidada, denominada verde de Berlim. Um possível mecanismo de compensação de carga envolvido no processo redox verde de Berlim/azul da Prússia é o aprisionamento de ânions do eletrólito suporte durante a oxidação, como descrito pela equação 2 [22].



As propriedades electrocrômicas do azul da Prússia foram estudadas inicialmente por Neff e colaboradores^[23]. Esses pesquisadores observaram o comportamento semelhante de filmes de azul da Prússia quando formados na superfície de eletrodos de ouro e de platina. Um voltamograma típico de eletrodo de ouro modificado com azul da Prússia está representado na Figura 4. Espectros UV-Vis de filmes de azul da Prússia depositados sobre eletrodos de óxido de estanho em diferentes potenciais aplicados foram obtidos por Itaya^[24](Figura 5). Nestes espectros é possível observar a ocorrência da banda de intervalência característica do azul da Prússia na região de 700 nm, que não aparece na forma reduzida deste composto, isso ocorre quando é aplicado potencial de 0,04 V vs NHE.

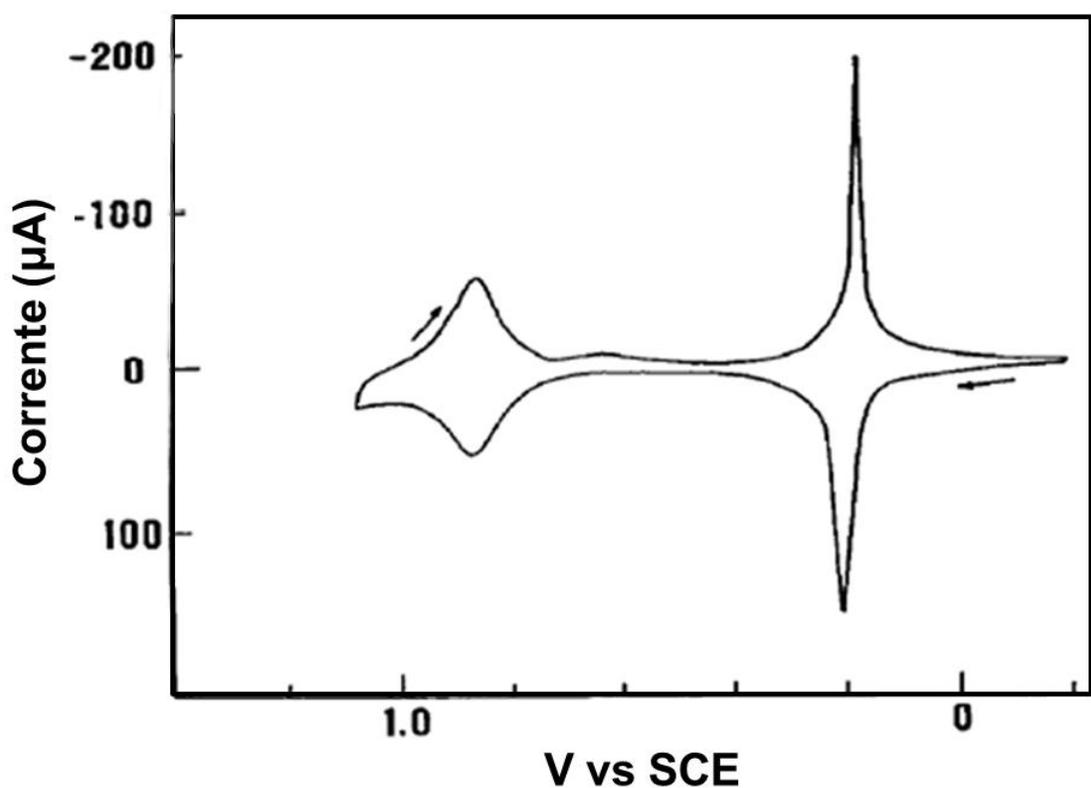


Figura 4. Voltametria cíclica de eletrodo de ouro modificado com azul da Prússia em 1 N K_2SO_4 , taxa de varredura 1 mV/s. Adaptado da referência^[24]. $E_{SCE} = E_{NHE} - 0,244$ V.

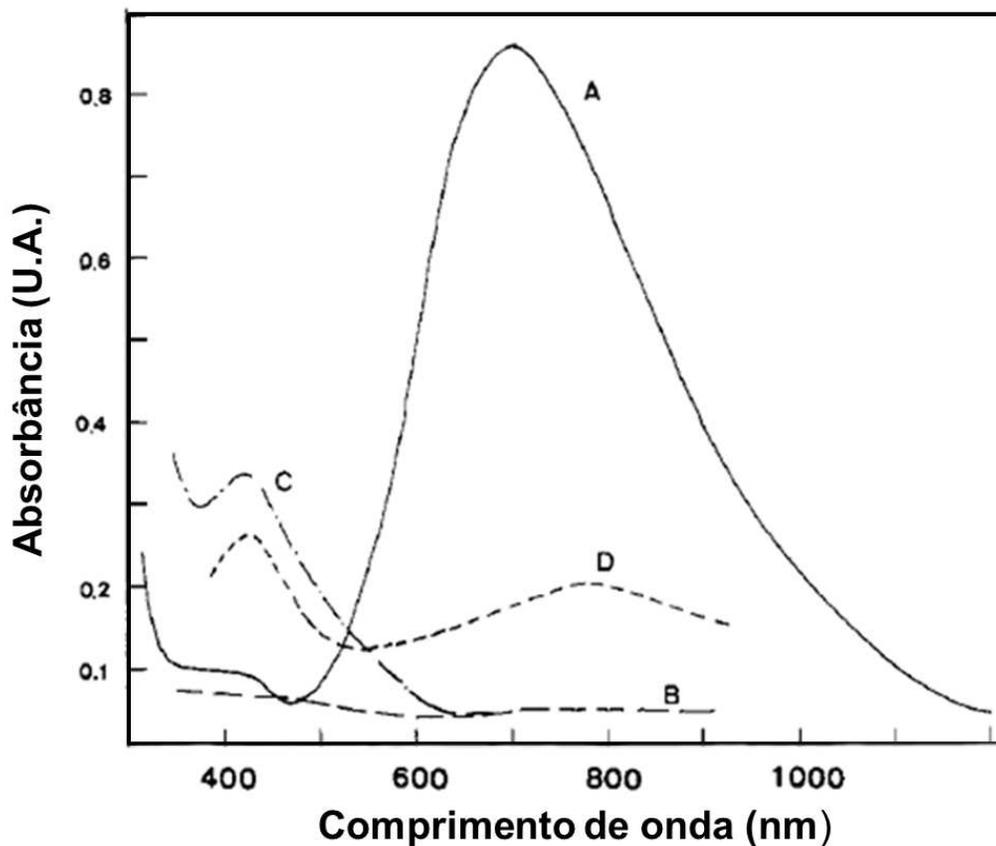


Figura 5. Espectros de absorção de eletrodos de óxido de estanho modificados com azul da Prússia em solução de KCl 0,1 M e pH 4,0 em diferentes valores de potencial. A) 0,824 V; B) 0,04 V; C) 1,64 V; D) 1,34 V vs NHE. Adaptado da referência ^[24].

O formato dos picos obtidos na voltametria cíclica depende da concentração de íons K^+ presentes em solução, o que indica que este íon tem grande importância no processo redox. De acordo com Neff, estes íons estão presentes nos filmes de azul da Prússia e foram determinados por espectrometria de absorção atômica. Contudo, resultados de Itaya ^[24] não mostraram evidência da presença de potássio em filmes de azul da Prússia depositados sobre eletrodos de carbono vítreo. A natureza do cátion utilizado como eletrólito suporte também

pode influenciar na reversibilidade do processo redox , o que é devido à estrutura zeolítica do azul da Prússia^{[22][24]}.

1.4 Modificação de eletrodos com filmes azul da Prússia

A partir da modificação da superfície de eletrodos é possível ter controle sobre as reações que ocorrem na interface eletrodo/solução, o que possibilita criar dispositivos funcionais para as áreas de eletrocatalise, corrosão, análises químicas, estudos de eletrocromismo, dentre outras.

Um dos grandes interesses na modificação de eletrodos é criar superfícies seletivas que mantenham as características físico-químicas do modificador. Com isso, é possível que reações químicas na superfície do material ocorram por um caminho pré-determinado. Devido ao grande número de restrições para esta etapa, novas interfaces e sistemas com reatividade seletiva podem ser planejados para este objetivo. Dentre os métodos mais comuns de modificação de eletrodos estão: a adsorção (quimissorção), a ligação covalente e modificação com filmes poliméricos^[25].

Na área de eletrocatalise, os eletrodos quimicamente modificados são utilizados para reduzir a energia de ativação de um processo redox, de maneira controlada. Neste caso, diferentes propriedades são esperadas para eletrodos que contenham monocamadas do modificador ou multicamadas moleculares. Em alguns casos, o centro redox serve apenas como uma fonte de elétrons para o substrato e em outros há uma interação efetiva entre o catalisador e o substrato^[25].

Um dos grandes desafios na área de sensores eletroquímicos é desenvolver eletrodos modificados que sejam seletivos a analitos específicos, o que permite sua utilização na análise de amostras reais e complexas. Outro aspecto importante a ser observado é o potencial de trabalho do eletrodo, tendo em vista que potenciais altamente anódicos ou catódicos podem causar a

oxidação ou redução de interferentes presentes nas amostras, dificultando a quantificação do analito de interesse.

A modificação de eletrodos com azul da Prússia geralmente é realizada a partir de uma etapa eletroquímica que consiste na aplicação de potencial constante (método potencioestático) em uma solução contendo ferricianeto e cloreto de ferro (III). Posteriormente, pode ocorrer uma etapa de voltametria cíclica que fornece uma espécie de ativação ao filme formado. Em seguida, pode ocorrer uma etapa de aquecimento (100 °C durante 1h), auxiliando na estabilização do mesmo. Outros procedimentos utilizados incluem um método químico sem etapas eletroquímicas que é baseado na reação espontânea entre ferricianeto e cloreto de ferro (III) em meio ácido e um método eletroquímico que consiste em submeter esta mesma solução a diversos ciclos de voltametria cíclica, provocando a formação dos filmes desejados na superfície dos eletrodos^[14].

Estudos de estabilidade de filmes de azul da Prússia na superfície de eletrodos ITO, submetidos a diversos ciclos de voltametria (ao redor do sistema azul da Prússia/ branco da Prússia) mostram que a estabilização dos filmes ocorre logo após os ciclos iniciais, através do equilíbrio entre as formas solúvel e insolúvel do azul da Prússia. Os resultados também mostraram que os filmes resistiram na superfície de eletrodos modificados por mais de 10^5 ciclos^[26].

Um exemplo de aplicação de eletrodos modificados é na detecção de peróxido de hidrogênio, um dos produtos da oxidação de diversos analitos de interesse biológico a partir de enzimas oxidase, como por exemplo glicose a partir da enzima glicose oxidase (Figura 6). O peróxido de hidrogênio é uma das conhecidas espécies reativas de oxigênio (ROS) e é acumulado em células em situações de stress oxidativo. Uma das estratégias para detectar esta molécula é mimetizar a ação catalítica de peroxidases utilizando complexos de metais de transição, pois apresentam processos de transferência de elétrons com mecanismos rápidos, seletivos e específicos. Dentre os sistemas utilizados para essa finalidade encontram-se os complexos de Fe(Salen)^[27] e o azul da Prússia^[28]
[29] [30]

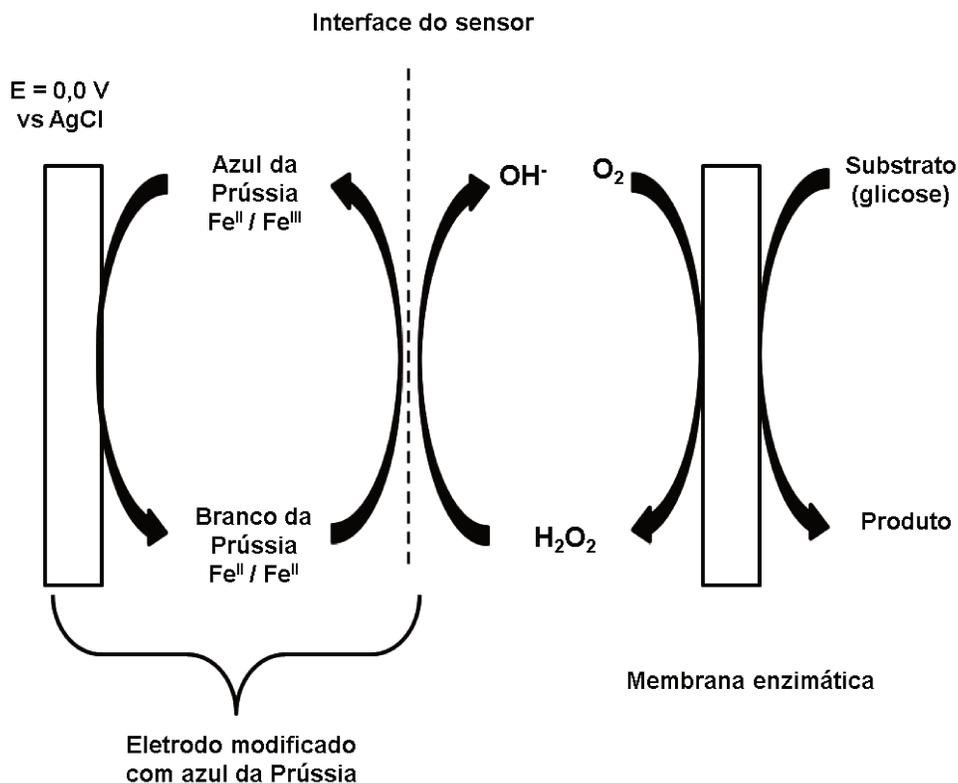


Figura 6. Esquema de um biossensor baseado em uma enzima oxidase e azul da Prússia. Adaptado da referência [14].

Um das primeiras utilizações do azul da Prússia em biossensores foi realizada por Karyakin *et al.* a partir da modificação de eletrodos de carbono vítreo [31]. Desde então, várias abordagens foram realizadas variando-se o tipo de sensor, métodos de deposição e as condições de trabalho do eletrodo. Os sensores obtidos também apresentam grande variação nos valores de limite de detecção, faixa linear, sensibilidade e estabilidade em diferentes valores de pH. Alguns exemplos incluem os trabalhos de Ricci e colaboradores que utilizaram eletrodos de vidro e pasta de carbono [28] e de Mattos e colaboradores, que utilizaram eletrodos de ouro e platina aliados à técnica de *screen printing* (serigrafia). Nesta técnica, os eletrodos são impressos sobre um substrato, sendo que os eletrodos de trabalho mais comuns são os de carbono, ouro e platina. Os eletrodos de referência e auxiliar também são impressos sobre o mesmo substrato. São eletrodos de baixo custo, utilizados principalmente no

desenvolvimento de biosensores [32]. Eletrodos modificados com azul da Prússia têm sido utilizados também na determinação de outros analitos como ácido ascórbico [33] e cisteína [34]. Biosensores baseados nas propriedades eletrocromáticas do azul da Prússia também já foram estudados, com respostas lineares para a detecção de glicose. A faixa de trabalho deste tipo de sensor é menor comparado à obtida normalmente para sensores eletroquímicos, mas o sistema mostrou-se eficiente na análise de amostras reais como sucos de frutas e vinhos (Figura 7).

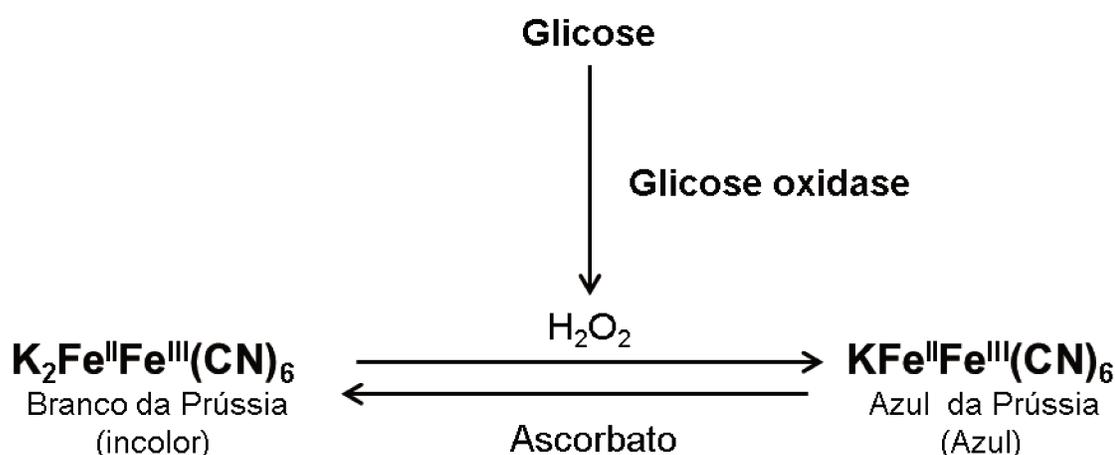


Figura 7. Esquema de biossensor óptico para glicose baseado em azul da Prússia.

1.5 Ácido ascórbico

O ácido ascórbico (Vitamina C) é um conhecido agente antioxidante, com atividade anticarcinogênica e que atua também como agente de defesa contra doenças degenerativas, além de influenciar nos processos de divisão celular e expressão gênica [35][36]. A determinação deste composto torna-se então muito importante para a indústria farmacêutica e alimentícia, onde é utilizado como antioxidante. Dentre as metodologias analíticas utilizadas para sua determinação, pode-se citar a espectrofotometria [37], HPLC [38] e análise enzimática [39], porém as

técnicas eletroquímicas mostram-se mais vantajosas, devido à sua praticidade e rapidez na obtenção dos resultados.

A oxidação eletroquímica deste composto já é bem descrita, consistindo na formação de ácido de hidroxascórbico (Figura 8) [15], [41] e pode ser otimizada com a utilização de eletrodos quimicamente modificados. Um dos primeiros trabalhos envolvendo a oxidação eletrocatalítica de ácido ascórbico utilizando filmes de azul da Prússia foi feito por Dong [42], que utilizou microeletrodos de platina modificados como eletrodo de trabalho. Castro *et al.* [33] utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com azul da Prússia para realizar detecção amperométrica de ácido ascórbico através de análise de injeção em fluxo (FIA), obtendo resultados satisfatórios em pH 3,7.

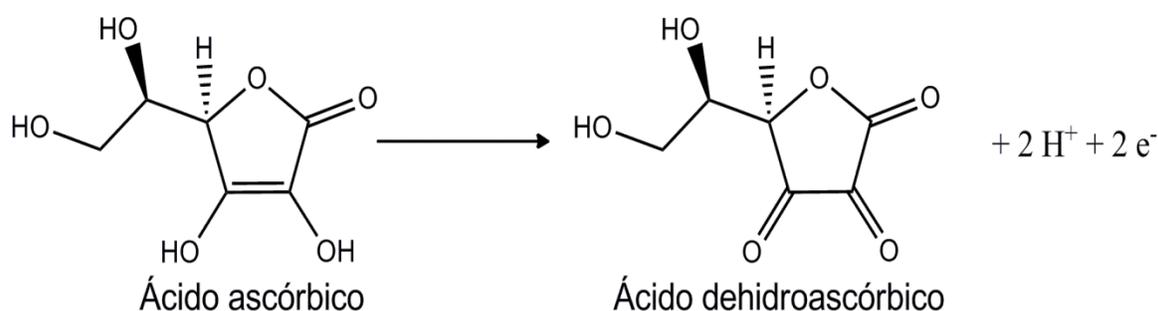


Figura 8. Reação da eletrooxidação do ácido ascórbico

Outras metodologias para a eletrooxidação catalítica do ácido ascórbico utilizam de outros tipos de modificadores como nanotubos de carbono [43], óxido de grafeno [36], filmes poliméricos [41], entre outros. Um dos desafios da determinação de ácido ascórbico é construir sensores capazes de discriminar possíveis interferentes. Considerando a aplicação destes dispositivos em ambiente biológico, os interferentes mais comuns são o ácido úrico e a dopamina (Figura 9), que apresentam processos de oxidação em potenciais muito próximos ao do analito de interesse [36].

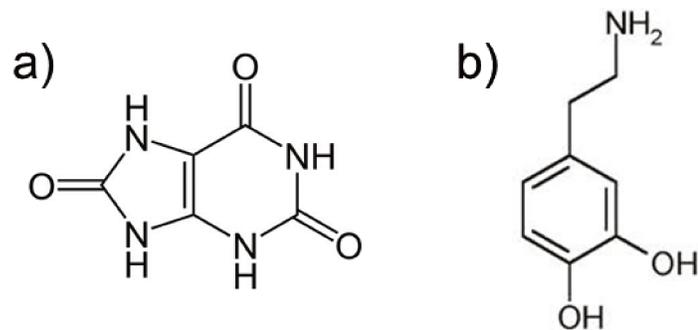


Figura 9. Estrutura química de a) Ácido úrico e b) Dopamina, interferentes comuns na determinação eletroquímica de ácido ascórbico.

2. Parte Experimental

2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados neste trabalho possuíam grau de pureza analítico e não foram submetidos à etapas de purificação. As especificações de cada um dos reagentes estão detalhadas nos capítulos posteriores.

2.2 Equipamentos e métodos

2.2.1 Espectroscopia Vibracional

Os espectros de infravermelho dos complexos de pentacianoferrato (II), e dos ligantes ácido isonicotínico e isonicotinato foram obtidos utilizando pastilhas de KBr na concentração de 1% do analito (m/m) em um Espectrômetro de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier MB100 Bomem com resolução de 2 cm^{-1} , na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} .

2.2.2 Espectroscopia UV-Vis

Espectros de absorbância de soluções aquosas dos complexos foram obtidos em um Espectrofotômetro de Absorção UV-Visível HP8453, na faixa de 190 a 1000 nm , em celas de quartzo com caminho óptico de 1 cm .

2.2.3 Eletroquímica

Estudos de voltametria cíclica foram realizados com o auxílio de um potenciostato Autolab EcoChemie PGSTAT20. O eletrodo de trabalho utilizado foi o de carbono vítreo obtido com diâmetro de 2 mm e o eletrodo de referência foi o

eletrodo de Ag/AgCl/KCl 3 mol L⁻¹ e um fio de platina foi utilizado como eletrodo auxiliar. Para a caracterização eletroquímica dos pentacianoferratos foram utilizados 10 mL de soluções aquosas 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ dos sais aminpentacianoferrato (II) de sódio e [Fe(CN)₅(isn)]⁴⁻ previamente desaeradas com gás nitrogênio. A janela de potencial utilizada foi de -0,45 a 0,8 V, e a velocidade de varredura utilizada foi 100 mV s⁻¹. Também foram obtidos voltamogramas do complexo [Fe(CN)₅(isn)]⁴⁻ variando as velocidades de varredura entre 25, 50, 100 e 200 mV s⁻¹, a fim de se obter maiores informações sobre o processo redox.

2.3 Obtenção e caracterização dos eletrodos modificados

Antes da modificação, os eletrodos de carbono vítreo foram polidos com alumina, lavados com água deionizada, sonificados e em seguida lavados com água deionizada novamente. Filmes de azul da Prússia a partir do complexo Fe(CN)₅(isn)]⁴⁻ foram depositados na superfície de eletrodos de carbono vítreo através de deposição eletroquímica. Em uma cela eletroquímica foi preparada uma solução contendo 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ [Fe(CN)₅(isn)]⁴⁻, 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ KCl e 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ HCl. Em seguida, uma solução de persulfato de potássio foi adicionada obtendo-se ao final uma concentração final de 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ deste composto. A solução foi mantida sob agitação por 10 minutos e em seguida uma solução de cloreto de ferro (III) foi adicionada obtendo-se no final uma concentração de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ desta substância. A deposição dos filmes no eletrodo foi realizada aplicando-se um potencial de 0,61 V vs NHE durante 600 s. Em seguida, o eletrodo foi lavado com água deionizada e submetido a voltametria cíclica em uma solução contendo 0,1 mol L⁻¹ KCl e , 0,1 mol L⁻¹ HCl , na faixa de potencial de 0,11 a 0,61 V vs NHE, na velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹ (25 ciclos). Depois o eletrodo foi limpo com água deionizada e seco a 60 °C durante 2h. O eletrodo modificado foi utilizado imediatamente após a secagem ou armazenado sob vácuo até sua utilização. Na etapa seguinte, o eletrodo foi imerso em solução tampão Britton-Robinson pH 5,0 contendo 0,1 mol L⁻¹ KCl, sendo

aplicado um potencial de 0,16 V vs NHE durante 600 s e em seguida submetido a voltametria cíclica entre 0,11 a 0,61 V vs NHE (10 ciclos)^[28]. Ao término do processo, é possível observar um filme de coloração azul na superfície do eletrodo. A estabilidade dos filmes foi estudada a partir de voltametrias cíclicas dos filmes em soluções tampão de Britton-Robinson em diferentes valores de pH contendo KCl 0,1 mol L⁻¹.

2.4 Oxidação eletrocatalítica de ácido ascórbico

A resposta eletrocatalítica dos filmes de azul da Prússia na presença de ácido ascórbico foi realizada através de voltametria cíclica. Alíquotas de uma solução de ácido ascórbico 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹ foram adicionadas em uma cela eletroquímica contendo solução tampão Britton-Robinson em diferentes valores de pH. Após cada adição, foi obtido um voltamograma da solução na faixa de 0,11 a 0,61 V vs NHE.

3. Síntese e caracterização dos complexos pentacianoferratos

3.1 Síntese do complexo precursor $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Para a síntese deste complexo foram adicionados 40 mL de hidróxido de amônio 28% (NH_4OH massa/volume, Sigma-Aldrich) em um erlenmeyer de 250 mL, ao qual foram adicionados 6,0 g (20 mmol) de nitroprussiato de sódio ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 99%, Acros Organics). Em seguida o frasco foi agitado até completa dissolução do nitroprussiato de sódio, acompanhado do surgimento de bolhas no recipiente, que se devem à liberação de gás nitrogênio. A equação representativa da reação é:



O frasco foi recoberto com papel alumínio, fechado com algodão para permitir a saída de gás e depois deixado em repouso durante 3 horas no escuro. Após este período a solução apresentou cor amarelo escuro. Foram adicionados 6,0 g (40 mmol) de iodeto de sódio (NaI 98% Merck) ao frasco, provocando o surgimento de um sólido amarelo, que é completamente precipitado pela adição lenta de 100 mL de etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ 99,9 %, Merck) e filtrado em um funil de placa porosa. A adição de iodeto de sódio é necessário para garantir o excesso de sódio no meio reacional, evitando a formação de sais complexos de amônio. O sólido amarelo foi filtrado, lavado com 100 mL de etanol e depois seco em linha de vácuo por 3 horas para remoção de solvente. O rendimento da síntese foi de 93%. O produto foi armazenado dentro de um dessecador e ao abrigo de luz. $\text{C}_5\text{H}_9\text{FeN}_6\text{Na}_3\text{O}_3$, CHN exp(calc) 18,5(18,4) / 2,1(2,8) / 26,1(25,8).

3.2 Síntese do complexo $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (isn= 4-carboxilatopiridina)

A preparação de complexos de pentacianoferratos contendo ligantes N-heterocíclicos tal como descrita na literatura exige uma etapa de precipitação seletiva do produto final. Essa metodologia ainda não foi desenvolvida para complexos contendo o ácido isonicotínico, visto que em solução esse ligante encontra-se em equilíbrio com suas formas desprotonada e *zwitteriônica* [44] (Figura 10). Optou-se então por realizar a síntese do complexo a partir do sal isonicotinato, obtido a partir da reação de neutralização do ácido isonicotínico.

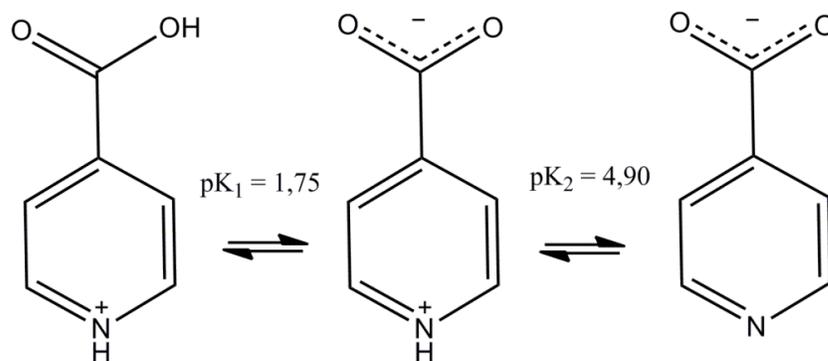


Figura 10. Fórmulas estruturais do ácido isonicotínico em solução aquosa e respectivos valores de pK_a .

Para a síntese desse complexo foi utilizada uma solução do sal isonicotinato de sódio, a partir da adição de 0,12 g (0,97 mmol) de ácido isonicotínico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, Sigma-Aldrich) a um béquer contendo 0,04 g (0,97 mmol) de hidróxido de sódio (NaOH, Synth) dissolvidos em 20 mL de água destilada. O sal foi obtido após a eliminação do solvente a 40 °C em um evaporador rotatório. Em seguida, o sal foi solubilizado em 20 mL de água destilada. Foram adicionados, gota a gota, 10 mL desta solução em um béquer contendo 0,159 g (0,5 mmol) de $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, sob agitação, observando-se surgimento de coloração laranja logo ao início da adição. A mistura foi mantida sob agitação

magnética durante 30 minutos e o produto foi separado por rotoevaporação a 25 °C durante 1 hora. Ao final, obteve-se um sólido alaranjado, que foi seco em linha de vácuo até ser obtido valor de massa constante. O rendimento obtido para esta síntese foi de 82 %. $C_{11}H_{14}FeN_6Na_4O_7$, CHN exp(calc) 26,8(27,0) / 2,9(2,9) / 17,9(17,1).

3.3 Modelagem molecular

3.3.1 Metodologia

Os dados de modelagem molecular foram obtidos em colaboração com o aluno de doutorado Sergio A. Januzzi e do Prof. Dr. André L. B. Formiga, ambos do Laboratório de Química de Coordenação (IQ-Unicamp). A otimização da geometria da molécula foi realizada através da teoria de densidade funcional (DFT) utilizando o funcional híbrido PBE0^[45] e conjunto de bases def2-TZVP^[46,47] no software GAMESS^[48]. O critério de convergência utilizado foi o padrão e o algoritmo foi o de gradiente conjugado. O mínimo de energia potencial de superfície foi confirmado pela ausência de frequências imaginárias de modos normais de vibração no cálculo Hessiano. O espectro vibracional calculado foi plotado com auxílio do software MOLDEN 4.7^[49] através da somatória de curvas Lorentzianas com largura a meia altura de 20 cm⁻¹ e sem fator de escalonamento. Efeitos de solvatação foram considerados utilizando o modelo de polarização contínua (PCM), com raio covalente de cada átomo multiplicado por 1,17^[50] para construir a cavidade e com constante dielétrica de 46,70 para o dimetilsulfóxido.

3.3.2 Geometrias calculadas

Levando em consideração que a geometria do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ não é conhecida, foi necessário realizar a otimização de geometria da mesma. O funcional híbrido PBE0 foi escolhido com o propósito de comparar a geometria do complexo contendo isonicotinato com outros pentacianoferratos reportados anteriormente ^[50]. A estrutura otimizada pelo método PCM utilizando DMSO com as respectivas nomenclaturas dos átomos está apresentada na Figura 11.

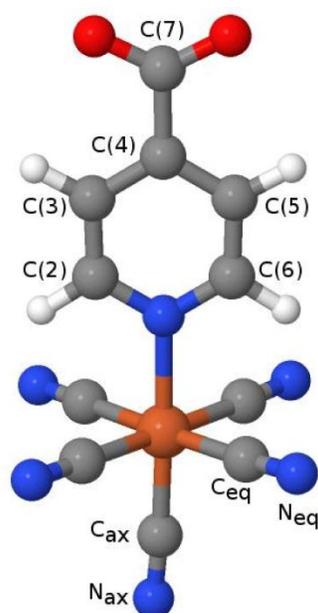


Figura 11. Estrutura otimizada do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em DMSO modelada pelo método PCM utilizando DFT com o funcional PBE0 e função base def2-TZVP.

A Tabela 1 apresenta os comprimentos e ângulos de ligação obtidos. A inclusão do solvente teve pouca influência na geometria dos ligantes livres, tanto no isonicotinato (isn) quanto no ácido isonicotínico (Hisn), onde o carboxilato encontra-se coplanar com o anel aromático. Entretanto, o efeito do solvente sobre os complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$ (L = isn ou Hisn) foi considerável. A comparação entre a geometria do complexo solvatado e a obtida no vácuo mostra uma diminuição

média na distância Fe-C de 0,04 Å para o isn e 0,05 Å para o isnH, sendo maior a variação entre ferro e C_{ax}.

Tabela 1. Comprimentos de ligação selecionados (Å) e ângulos das ligações (graus) dos complexos [Fe(CN)₅L]ⁿ⁻ com L = isonicotinato (isn) ou ácido isonicotínico (isnH) e dos ligantes livres obtidos através de cálculos PBE0/def2-TZVP DFT no vácuo e em DMSO.

		[Fe(CN) ₅ (isn)] ⁴⁻		[Fe(CN) ₅ (isnH)] ³⁻		isn		isnH	
		Vácuo	DMSO	Vácuo	DMSO	Vácuo	DMSO	Vácuo	DMSO
Comprimento de ligação	N-C(2)	1,338	1,337	1,357	1,338	1,333	1,333	1,329	1,331
	C(2)-C(3)	1,389	1,383	1,371	1,382	1,386	1,386	1,386	1,386
	Fe-C _{eq}	1,978	1,931	1,965	1,930				
	Fe-C _{ax}	1,948	1,900	1,949	1,908				
	Fe-N	2,107	2,073	1,924	2,047				
	C _{eq} -N	1,171	1,169	1,166	1,168				
Ângulo de ligação	C(3)-C(4)-C(7)-O	0,0	0,0	0,0	0,7	0,0	2,6	0,8	0,3
	Fe-C _{eq} -N	177,9	178,3	176,1	179,2				
	Fe-C _{ax} -N	180,0	176,1	179,9	179,1				
	C _{eq} -Fe-N-C(2)	44,7	45,0	44,2	45,1				

O meio dielétrico blindava parcialmente as cargas negativas dos cianetos, permitindo com que estes se aproximem do átomo de ferro central. Os quatro cianetos estão angulares em relação ao ligante aromático, sendo que o ângulo Fe-C_{eq}-N é reduzido quando o ligante encontra-se protonado. Este efeito está de acordo com estudos realizados em complexos análogos de pentacianoferratos contendo ligante N-heterocíclicos [50]. Outra consequência da solvatação é o desvio da linearidade do ângulo Fe-C_{ax}-N, sendo que o ângulo é de 176,1 e 179,1 graus quando L é isn e isnH respectivamente, resultado semelhante aos

reportados por Pierloot e colaboradores para um pentacianoferrato contendo piridina como ligante N-heterocíclico^[50].

Quando a solvatação é considerada, a distância Fe-N entre o átomo central e o N-heterocíclico diminui em 0,03 Å se L encontra-se desprotonado, mas aumenta em 0,12 Å se L está protonado. A variação observada da distância metal-ligante indica que a solvatação tem grande influência sobre o sobre espectro de transferência de carga, devendo ser precisamente computada quando se deseja modelar o espectro eletrônico destes complexos. Pequenas variações nas distâncias de ligação Fe-CN podem levar a grandes alterações na posição de níveis eletrônicos excitados^[51].

Outra característica interessante revelada pelo cálculo DFT é a variação da densidade de carga do ligante quando ocorre coordenação ao grupo $\text{Fe}(\text{CN})_5^{3-}$. O ligante isn livre tem densidade de carga de -0,21 e 0,79 sobre o anel e o grupo carboxilato, respectivamente (Tabela 2). Quando ocorre a coordenação, a densidade sobre o anel muda para -0,03, enquanto a densidade sobre o carboxilato não apresenta variação.

Tabela 2 . Densidade de carga calculada sobre átomos e diferentes grupos no complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ e no ligante isn livre.

Átomo	$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$	isn	Grupo	$[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$	isn
N	0,01	-0,13	Anel aromático	-0,03	-0,21
C(2)	-0,12	-0,14			
C(6)	-0,12	-0,14			
C(3)	-0,19	-0,17			
C(5)	-0,19	-0,17			
C(4)	-0,08	-0,11			
H(2)	0,17	0,17			
H(6)	0,17	0,16			
H(3)	0,16	0,16			
H(5)	0,16	0,16			
C(7)	0,19	0,19	Carboxilato	-0,79	-0,79
O	-0,50	-0,49			
O	-0,49	-0,49			
Fe	-0,42	-	$\text{Fe}(\text{CN})_5$	-3,18	-
C _{ax}	-0,45				
N _{ax}	-0,20				
C _{eq}	-0,41				
N _{eq}	-0,12				

A contribuição de cada porção do complexo para os orbitais moleculares envolvidos na MLCT, obtidas por TDDFT, estão apresentadas na Tabela 3. A Figura 12 representa os orbitais HOMO-1 e LUMO obtidos para o complexo pentacianoferrato. Os resultados mostram que o orbital HOMO-1 é composto majoritariamente (81 %) pelo orbital d_{yz} do átomo de ferro central e o orbital LUMO é composto principalmente (81 %) pelo orbital p_y do ligante isonicotinato.

Tabela 3. Composição percentual dos orbitais moleculares envolvidos na MLCT calculados por TDDFT (PBE0/def2-TZVP).

Orbital KS	Átomo	Função base	Composição (%)
78 (HOMO-1)	Fe	d_{yz}	81,1
	N _{ax}	p_y	5,2
	N _{eq}	p_z	2,0
80 (LUMO)	Fe	d_{yz}	1,6
	N _{ligante}	p_y	16,1
	C(2) e C(6)	p_y	4,5
	C(3) e C(5)	p_y	8,4
	C(4)	p_y	29,5
	C(7)	p_y	3,4
	O	p_y	3,3

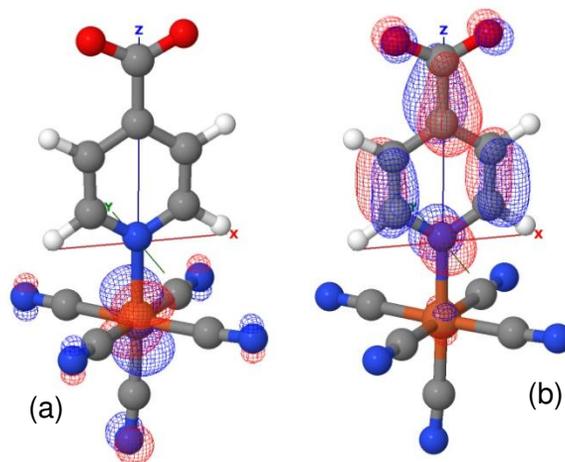


Figura 12. Densidade eletrônica dos orbitais moleculares com maior contribuição para o estado fundamental (a) e o estado excitado (b).

3.3.3 Espectro eletrônico teórico

O espectro eletrônico teórico do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ na presença de DMSO foi obtido utilizando o método TDDFT e apresentou grande concordância com os valores experimentais. O cálculo fornece um valor de energia de 3.16 eV (25.353 cm^{-1}) para a MLCT, com força do oscilador de 0,139. Experimentalmente, o espectro do complexo em DMSO apresenta máximo de absorção em 425 nm (Figura 13), o que equivale a uma transição com energia de 2,92 eV (23551 cm^{-1}). Os resultados podem ser considerados satisfatórios, com diferença de cerca de 1800 cm^{-1} entre os valores encontrados. Cálculos para a MLCT de diversos complexos de pentacianoferrato contendo ligantes N-heterocíclicos foram realizados por Pierloot e colaboradores^[50] através de método multiconfiguracional (CASPT2), apresentando desvios de no máximo 1000 cm^{-1} . Estes cálculos foram realizados utilizando o ambiente do PCM com solventes apróticos como o DMSO e mostraram excelente concordância com os resultados experimentais. No caso de solventes próticos (água, etanol e metanol) ocorrem os maiores desvios devido à possível interação com os ligantes cianetos através de ligações de hidrogênio^[50].

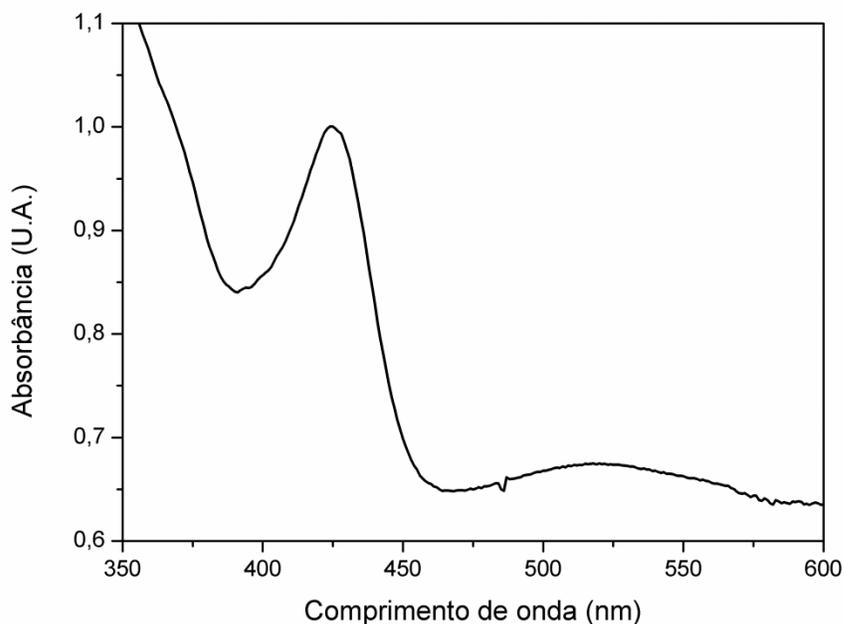


Figura 13. Espectro UV-Vis do complexo de $[\text{FeCN}_5(\text{isn})]^{4-}$ utilizando DMSO como solvente.

3.4 Espectroscopia vibracional

3.4.1 Resultados experimentais e atribuição de bandas

Os espectros do ácido isonicotínico e do isonicotinato de sódio estão apresentados na Figura 14. Os pentacianoferratos $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ e $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]$ estão apresentados na Figura 15. As atribuições das bandas estão apresentadas nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

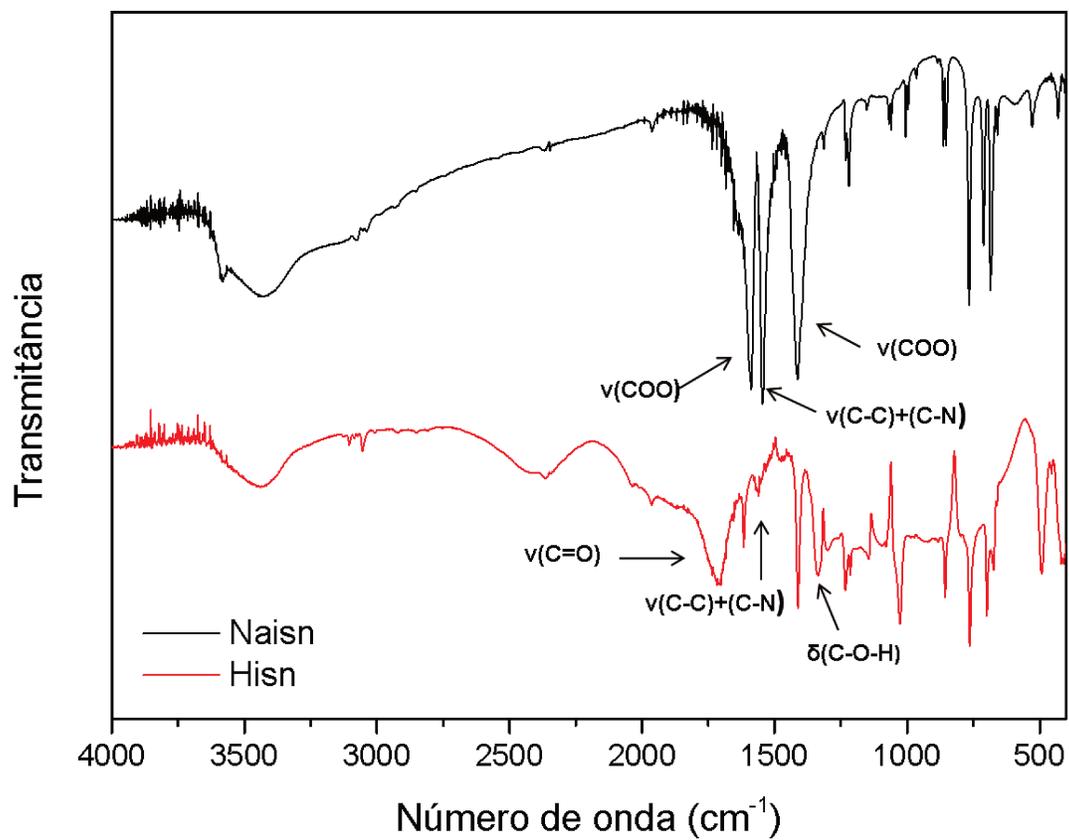


Figura 14. Espectros vibracionais na região do infravermelho do ácido isonicotínico e isonicotinato de sódio.

Tabela 4. Atribuição de bandas do espectro IV do ácido isonicotínico e do isonicotinato de sódio ^[52].

Frequência (cm ⁻¹)		Atribuição
Hsin	Naisn	
3440	3425	v(OH) no plano
3105	-	v(CH) no plano
3054	3078	v(CH) no plano
1711	-	v(C=O)
-	1590	v(COO)
1613		Estiramento py(CC+CN)
1560	1545	Estiramento py(CC+CN)
1412	1414	Deformação CH
1336		Deformação (COH)
	1315	v(COO)
1298	-	Torção COO
1231	-	Torção COH
1214	1221	Rocking CH + torção COH
1143	--	v(C _{py} C _{COOH})
-	1153	v(C _{py} C _{COO})
1080	1060	Estiramento CC anel + Estiramento C-O
1027	1006	Deformação do anel
977	966	Respiração do anel
921	-	Deformação CH fora do plano
883	-	Deformação CH fora do plano
856	853	Rocking CH fora do plano
763	767	Deformação do anel
698	-	Deformação COOH fora do plano
674	656	Deformação do anel
493	529	Estiramento OCO
419	-	Deformação fora do plano anel+COOH
-	432	Deformação fora do plano anel+COO

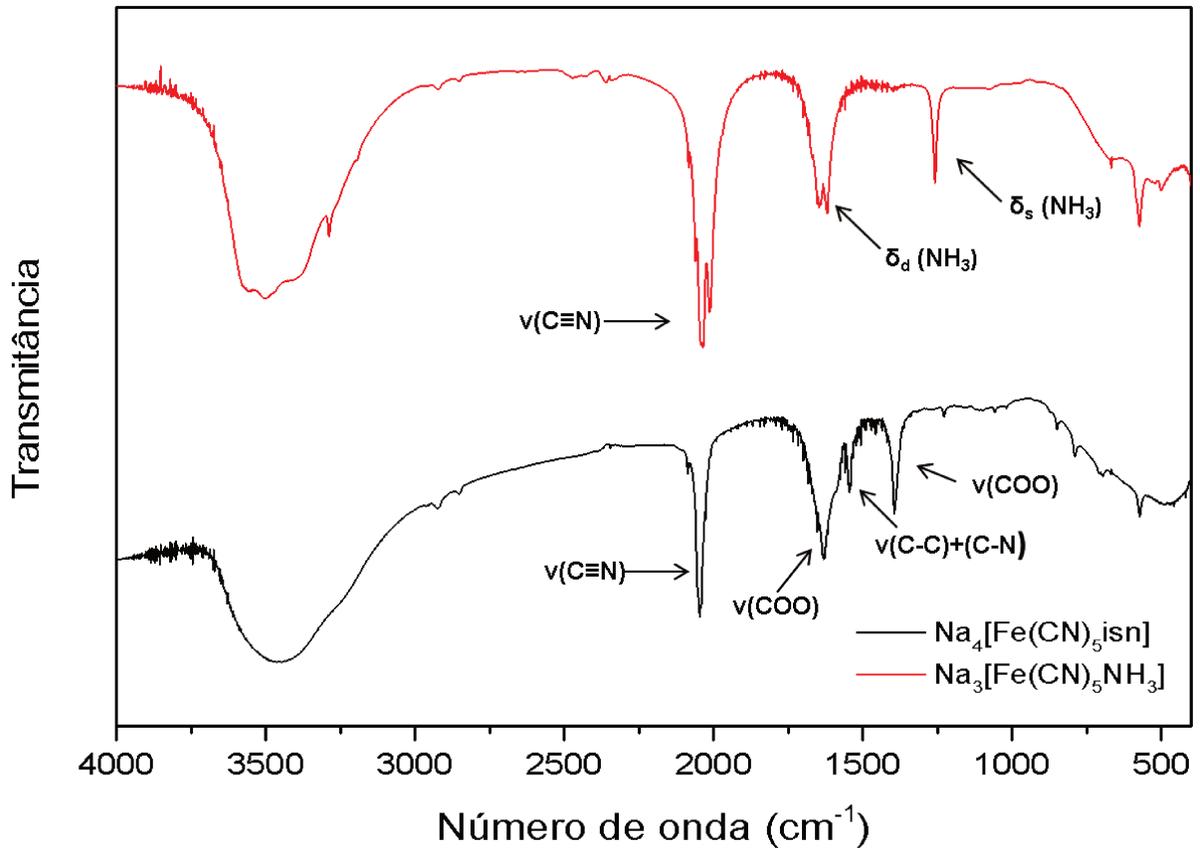


Figura 15. Espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ e $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]$.

Tabela 5. Atribuição de bandas do espectro IV dos complexos $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$ e $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]$.

Frequência (cm^{-1})		Atribuição
$\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_3]$	$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]$	
-	3447	$\nu(\text{OH})$
3288		$\nu(\text{NH}_3)$
2084	2045	$\nu(\text{CN})$
2042		$\nu(\text{CN})$
1649		$\delta_d(\text{NH}_3)$
	1630	$\nu(\text{COO})$
	1545	Estiramento py(CC+CN)
	1395	$\nu(\text{COO})$
1258		$\delta_s(\text{NH}_3)$
	1228	Torção COH
	1097	Estiramento CC anel + Estiramento C-O
	850	Rocking CH fora do plano
	696	Deformação COOH fora do plano
574	576	$\delta_d(\text{Fe-CN})$

Os resultados indicam que o complexo de ferro com ácido isonicotínico apresenta as bandas características do anel aromático do ácido isonicotínico, da carbonila deste mesmo ligante, bem como os intensos modos vibracionais do grupo cianeto e da ligação Fe-CN, característicos do complexo de pentacianoferrato. Bandas referentes aos modos vibracionais do ligante amino não estão presentes, sugerindo a formação do complexo desejado.

As principais características dos espectros dos ligantes livres Figura 14 são as vibrações do grupo carboxílico, que podem ser utilizadas para confirmar se L encontra-se protonado no complexo, além do estiramento N-C, que é sensível a coordenação em muitos complexos de piridina e seus derivados ^[53] ^[52] ^[54]. O espectro do ácido isonicotínico apresenta duas bandas fortes e largas em 1711 e

1337 cm^{-1} relativas aos estiramentos $\nu(\text{C}=\text{O})$ e $\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$ respectivamente, que não aparecem no espectro do isonicotinato de sódio. O espectro do isonicatinato mostra $\nu_{\text{ass}}(\text{COO})$ e $\nu_{\text{sim}}(\text{COO})$ como um ombro em 1596 e 1412 cm^{-1} , respectivamente e nenhuma banda é visível em 1337 cm^{-1} . As principais bandas associadas ao anel ocorrem em torno de 1600 cm^{-1} e 1560 cm^{-1} . Também ocorrem bandas que são atribuídas a dois modos normais combinados de estiramento N-C e C(3)-C(4)^[55], que aparecem em 1615 e 1588 cm^{-1} para o isnH e isn ou respectivamente. O espectro do complexo não apresenta bandas em 1337 ou em 1711 cm^{-1} , o que reforça a hipótese de que o ligante encontra-se desprotonado no complexo. Esse resultado era esperado, já que o pH do meio reacional na etapa de síntese encontra-se acima do valor do $\text{pK}_{\text{a}2}$ do ligante isonicotinato^[56]. Em $\text{pH} < 4,90$ os íons H_3O^+ podem favorecer a formação da espécie protonada devido ao efeito de íons comuns sobre ácidos carboxílicos fracos. Infelizmente o $\nu(\text{O}-\text{H})$ do grupo carboxílico não é evidente, pois se encontra sobreposto pelos modos vibracionais das moléculas de água de hidratação.

A frequência do estiramento $\nu(\text{C}-\text{N})$ e $\nu(\text{C}-\text{C})$ do ligante isonicotinato diminuiu apenas 4 cm^{-1} com a coordenação ao grupo pentacianoferrato. Bardak e colaboradores^[52] reportaram uma diminuição de 19-21 cm^{-1} no espectro do $[\text{Ni}(\text{isnH})_6]\text{X}_2$ (X: Cl, Br, I), mas este deslocamento é de apenas 3-5 cm^{-1} para $[\text{Co}(\text{isnH})]\text{X}_2$. Este mesmo trabalho reporta a caracterização de complexos do tipo $\text{Hg}(\text{isnH})\text{X}_2$ onde a coordenação ocorre via grupo carbonil, o que é evidenciado pelo deslocamento para o vermelho da banda referente ao estiramento $\nu(\text{C}=\text{O})$. A coordenação pelo carboxilato do ligante isn também é possível, mas isso implicaria em um deslocamento para o vermelho do $\nu_{\text{ass}}(\text{C}-\text{O})$, como observado para vários complexos de carboxilato^[57]. Como foi observado um deslocamento de 30 cm^{-1} para números de onda maiores, essa possibilidade de coordenação foi descartada.

3.4.2 Espectros vibracionais teóricos

Com o intuito de investigar como as frequências vibracionais variam com a coordenação, foram calculados os espectros de infravermelho das espécies no vácuo e considerando um meio polarizável. Embora os espectros de infravermelho experimentais tenham sido adquiridos em pastilhas de KBr, foi considerado que utilizar DMSO como meio no modelo PCM seria adequado para levar em conta os principais aspectos de interação com moléculas vizinhas.

Os cálculos da energia vibracional dos modos normais são feitos utilizando uma aproximação harmônica da curva de potencial. Desta forma, espera-se que as frequências calculadas sejam maiores do que os valores experimentais, devido ao caráter anarmônico de uma vibração real. A Figura 16 mostra que o perfil de intensidade dos espectros calculados utilizando a geometria utilizada no solvente concorda em grande parte com os dados experimentais.

A ausência de variação na frequência associada aos modos vibracionais $\nu(\text{N-C})$ - $\nu(\text{C-C})$ para o ligante isonicotinato livre e coordenado foi reproduzido nos cálculos como pode ser observado na Tabela 6. Além disso, o aumento do estiramento $\nu_{\text{ass}}(\text{C-O})$ do grupo carboxilato reforça a ideia de que a coordenação do ligante ocorreu através do átomo de nitrogênio. Apesar disso, a frequência do modo vibracional $\nu(\text{N-C}) + \nu(\text{C-C})$ obtida foi de 200 cm^{-1} a menos do que o valor obtido experimentalmente.

Outro grande aspecto importante de cianometalatos diz respeito ao estiramento C-N dos cianetos. Os espectros experimentais do complexo mostram um conjunto de bandas finas e intensas ao redor de 2045 cm^{-1} (Figura 16, Tabela 6), que estão de acordo com ligantes cianetos ligados a Fe (II) ^[57] e pentacianoferratos modificados com piridina ^[53]. A ausência de uma banda ao redor de 2110 cm^{-1} indica que não ocorreu oxidação para Fe (III).

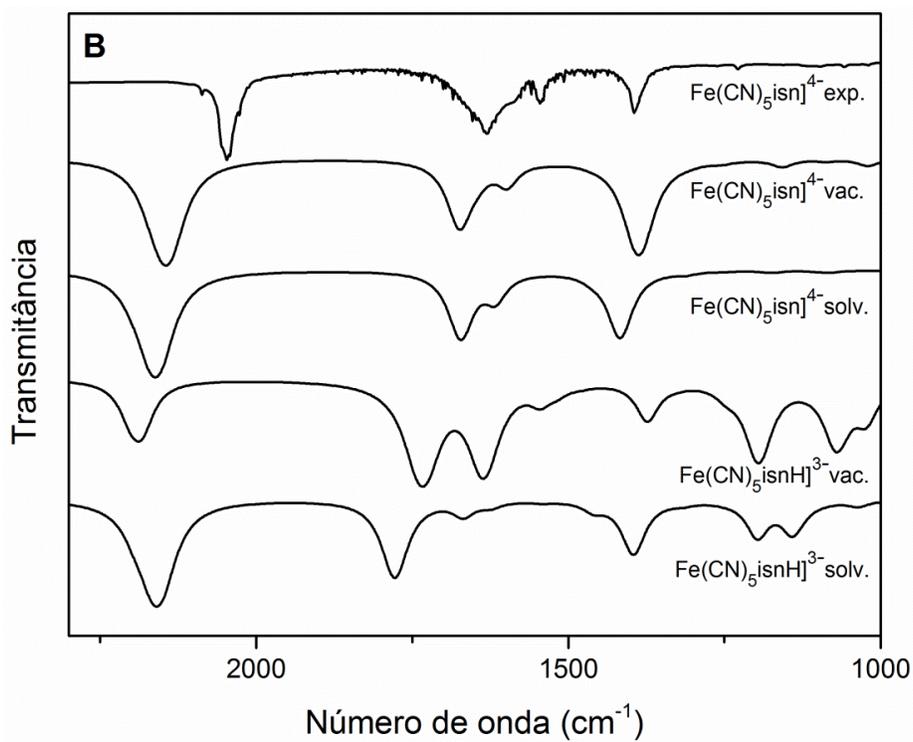
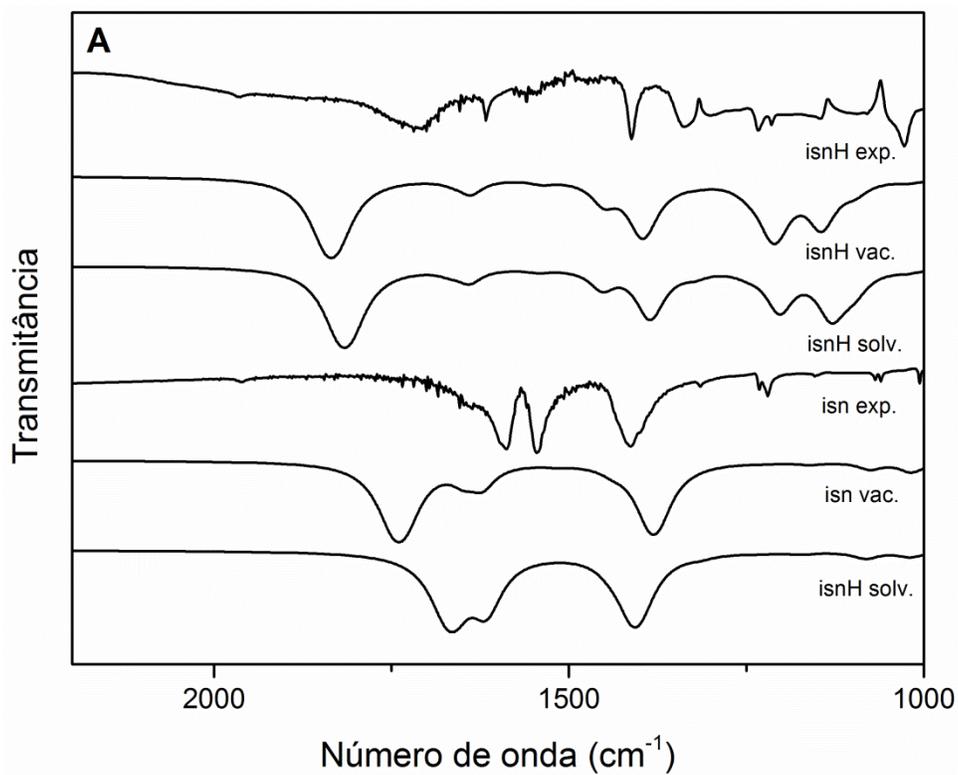


Figura 16. Espectros vibracionais experimentais e calculados dos ligantes N-heterocíclicos (A) e dos complexos pentacianoferratos (B).

Tabela 6. Principais bandas dos espectros de infravermelho calculados (considerando efeitos de solvatação) e experimentais dos ligantes N-heterocíclicos e do complexo $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]$. Os valores apresentados estão em cm^{-1} .

isnH			Isn			$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]$			Atribuição
Exp.	Solv.	Vac.	Exp.	Solv.	Vac.	Exp.	Solv.	Vac.	
-	-	-	-	-	-	2027-2089	2159-2198	2145-2180	$\nu(\text{C}\equiv\text{N})$
1711	1814	1835	-	-	-	-	-	-	$\nu(\text{C}=\text{O})$
-	-	-	1596 sh	1665	1663	1631	1672	1675	$\nu_{\text{ass}}(\text{C}-\text{O})$
1615	1639	1640	1588	1618	1625	1584sh	1617	1599	$\nu(\text{N}-\text{C})-\nu(\text{C}-\text{C})$
1560 w	1321	-	1545	1313	-	1545 w	1313	-	$\nu(\text{N}-\text{C})+\nu(\text{C}-\text{C})$
-	-	-	1412	1406	1381	1395	1417	1389	$\nu_{\text{sim}}(\text{C}-\text{O})$
1337	1385	1397	-	-	-	-	-	-	$\delta(\text{C}-\text{O}-\text{H})$

w: fraco, sh: ombro.

3.5 Espectroscopia eletrônica

A síntese de complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ também foi confirmada através de espectroscopia eletrônica. Os coeficientes de absorvidade molar de cada um dos complexos foram obtidos dividindo-se o valor de absorbância de cada uma das soluções aquosas dos complexos pela concentração das mesmas, de acordo com a lei de Beer-Lambert:

$$A = \epsilon \cdot l \cdot c \quad (\text{Eq. 4})$$

em que A é a absorbância da solução, ϵ é o coeficiente de absorvidade molar, l é o caminho óptico percorrido (comprimento da cubeta em cm) e c é a concentração da solução em molL^{-1} .

O complexo precursor aminopentacianoferrato (II) apresenta uma banda fraca em 400 nm ($\epsilon = 4,60 \times 10^2 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$) que é atribuída a uma transição d-d

[58]. Quando ocorre a troca de amônia por um ligante N-heterocíclico como picolina ou isonicotinamida surge uma banda de transferência de carga metal-ligante $\text{Fe}(d\pi) \rightarrow \text{isn}(\pi\pi^*)$ 418 nm com absorvidade de $4,08 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{Lcm}^{-1}$, que é responsável pela coloração do complexo^[6]. A Figura 17 mostra o espectro eletrônico na região do UV-vis para o complexo sintetizado, onde é possível observar uma única banda que é atribuída à MLCT no complexo. Outro aspecto que permite essa atribuição é a sensibilidade desta banda com a variação dos substituintes no anel aromático dos ligantes. A Tabela 7 apresenta os dados espectroscópicos de outros pentacianoferratos modificados com ligantes N-heterocíclicos, sendo que o complexo $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]$ está incluído para fins de comparação.

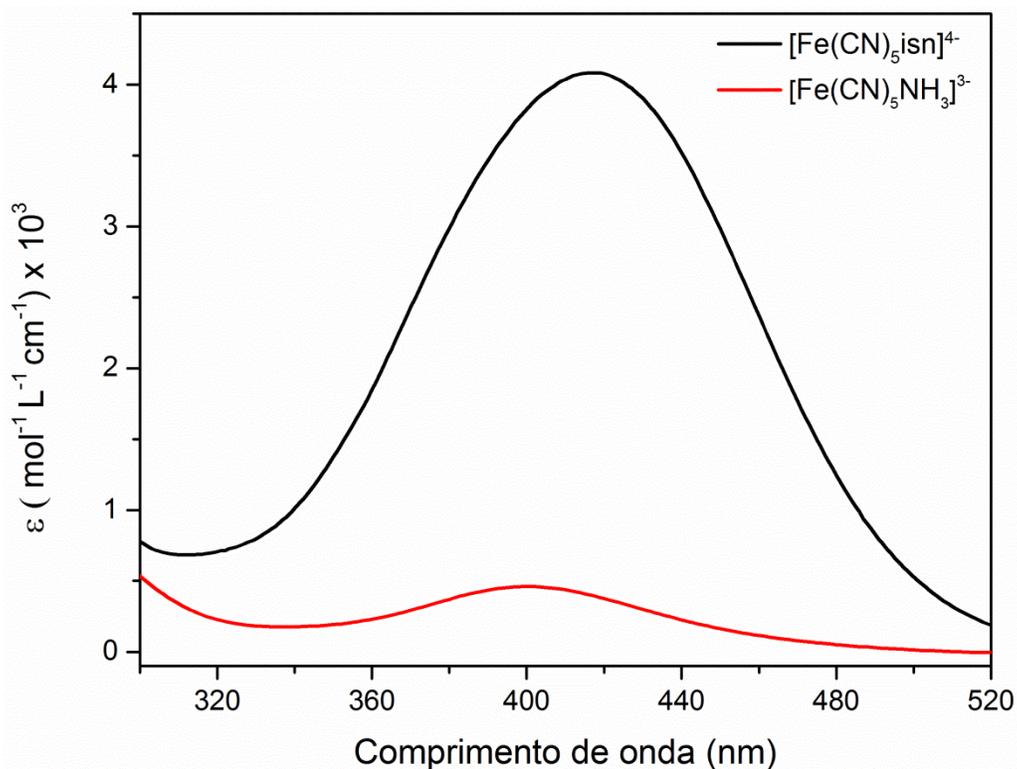
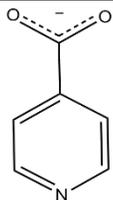
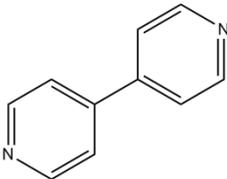
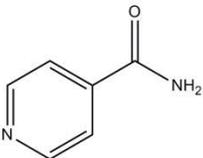
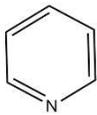
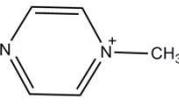
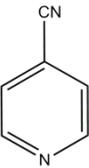


Figura 17. Coeficiente de absorvidade molar em função do comprimento de onda para complexos de pentacianoferrato (II) em meio aquoso.

Tabela 7. Comparação dos valores de comprimento de onda máximo e absorvidades molares de complexos $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^n$

Ligante	Estrutura	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{L mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$) x 10^3	Referência
Isonicotinato		418	4,08	Este trabalho
4-4'-Bipiridina		432	5,62	[7]
Isonicotinamida		435	4,57	[7]
Piridina		362	3,71	[6]
Metilpirazínio		655	12,02	[6]
4-cianopiridina		477	5,70	[6]

3.6 Comportamento eletroquímico

3.6.1 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é umas das técnicas eletroquímicas mais utilizadas, principalmente em estudos sobre a natureza de processos eletroquímicos, cinéticas de transferência eletrônica e reversibilidade de processos redox.

Pentacianoferratos (II) exibem processos eletroquímicos bem definidos que são influenciados pela natureza do ligante L, sendo possível a modulação dos potenciais redox em função das características doadoras ouceptoras dos ligantes. A escolha do ligante adequado também precisa levar em conta os potenciais redox dos analitos de interesse. Os voltamogramas obtidos para o aminopentacianoferrato e para o $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ estão apresentados na Figura 18.

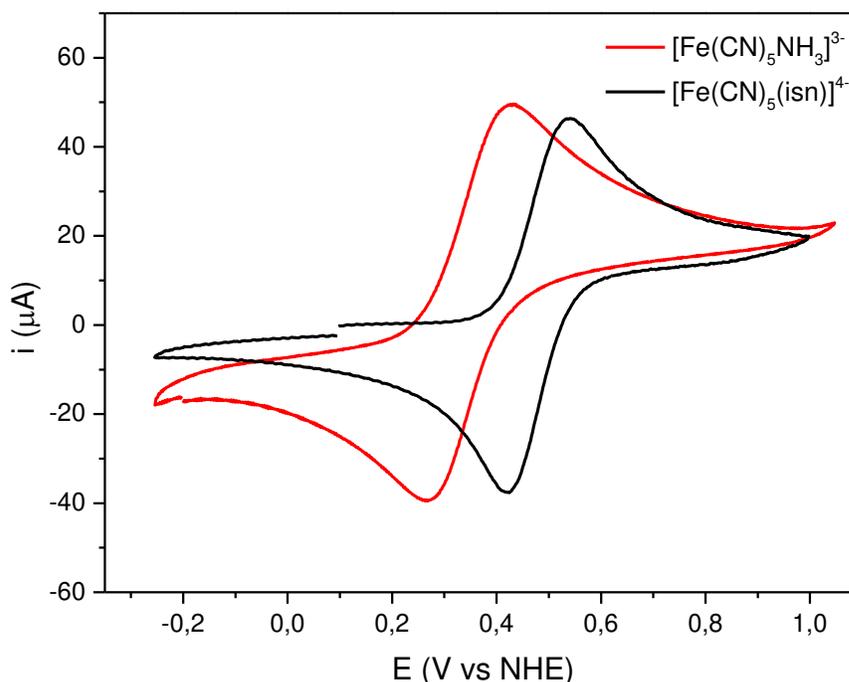
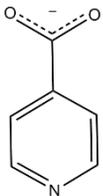
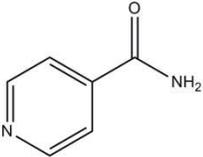
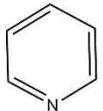
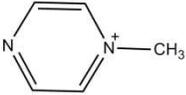


Figura 18. Voltamogramas de soluções aquosas dos complexos de pentacianoferratos na concentração $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl como eletrólito suporte. Velocidade de varredura $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Os voltamogramas do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ apresentam uma única onda com $E^{\circ} = 0,50 \text{ V vs NHE}$, que é referente ao par redox ferro (II/III). Este valor encontra-se de acordo com valores reportados para outros complexos de pentacianoferratos contendo ligantes N-heterocíclicos [5], como apresentado na Tabela 8.

Tabela 8. Potenciais formais de redução de complexos de pentacianoferrato encontrados na literatura

Ligante	Estrutura	E° (V vs NHE)
Isonicotinato		0,50
Isonicotinamida		0,50
Piridina		0,47
Pirazina		0,55
Metilpirazínio		0,78

Na Figura 19 estão apresentados voltamogramas cíclicos de soluções aquosas do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$. Os parâmetros obtidos a partir dos voltamogramas estão apresentados na Tabela 9. A separação entre os potenciais

de pico anódicos e catódicos aumenta com a velocidade de varredura, mas aproxima-se de valores de reversibilidade em velocidades mais baixas. Em processos reversíveis, existe a seguinte relação entre os potenciais de pico:

$$|\Delta E_p| = |E_{pa} - E_{pc}| = \frac{0,059 V}{n}, \text{ a } 25 \text{ }^\circ\text{C} \text{ (Eq. 5)}$$

Esta relação é muito utilizada para determinar o número de elétrons n envolvidos no processo redox. A razão entre os picos catódicos e anódicos (i_{pa}/i_{pc}) é próxima da unidade em todas as velocidades de varredura, além de existir uma variação linear das correntes de pico com $v^{1/2}$ (Figura 19 B), caracterizando um processo de transferência de massa controlado por difusão, de acordo com a equação de Randles-Sevcik:

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \text{ (Eq. 6)}$$

Nesta equação, i_p é a corrente de pico, n é o número de elétrons envolvidos no processo redox, A é a área do eletrodo (m^2), D é o coeficiente de difusão da espécie eletroquimicamente ativa ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$), C é a concentração da solução ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) e v é a velocidade de varredura ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$)

Estas são características de um comportamento quasi-reversível do processo redox. O deslocamento observado do potencial de meia onda, além da ausência de outros processos redox confirma que ocorreu a substituição entre os ligantes e que o complexo precursor não se apresenta como impureza. Os valores dos potenciais de meia onda permitem avaliar a natureza de cada um dos ligantes. Os voltamogramas mostram que no complexo contendo amônia, $E^{\circ} = 0,35 \text{ V vs NHE}$ e no complexo contendo isonicotinato, $E^{\circ} = 0,50 \text{ V vs NHE}$. O aumento do potencial de meia onda reflete a habilidade de retrodoação do ligante N-heterocíclico ^[59] ^[60].

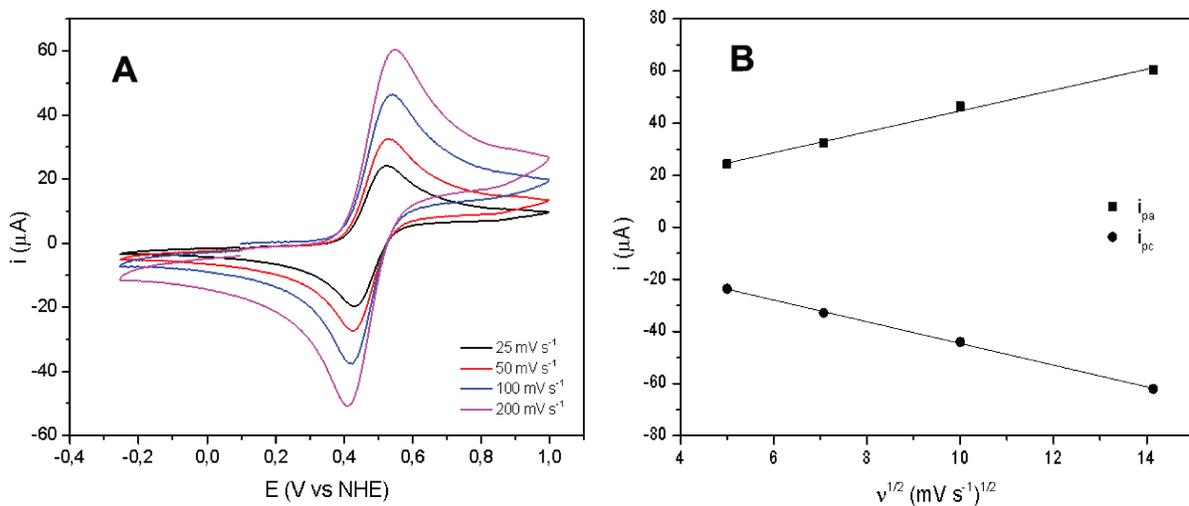


Figura 19. A) Voltamogramas de soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ $5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1} em diferentes velocidades de varredura. B) Relação entre corrente de pico e velocidade de varredura.

Tabela 9. Parâmetros calculados a partir dos voltamogramas das soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$

v (mV/s)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{1/2}$ (V)	ΔE_p (V)	i_{pc} (μA)	i_{pa} (μA)	i_{pa}/i_{pc}
25	0,521	0,423	0,477	0,089	-23,6	24,2	1,02
50	0,534	0,430	0,482	0,104	-32,9	32,5	0,98
100	0,538	0,417	0,478	0,121	-44,0	46,4	1,05
200	0,551	0,406	0,479	0,145	-62,0	60,4	0,97

4. Estudos de estabilidade e reatividade do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$

4.1 Estudo do comportamento eletroquímico de soluções de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em diferentes pHs

Foi realizado um acompanhamento do comportamento eletroquímico do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em diferentes valores de pH a partir de soluções do complexo na concentração $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ preparadas em solução tampão de Britton-Robinson^[61]. Este tampão consiste em uma solução aquosa contendo H_3BO_3 $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, H_3PO_4 $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e CH_3COOH $0,04 \text{ mol L}^{-1}$. A faixa de pH utilizada nesse estudo foi de 2 a 12, sendo que os ajustes destes valores foram feitos a partir da adição de solução concentrada de NaOH. Foi utilizado KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, e as soluções foram desareadas com gás nitrogênio antes da obtenção dos voltamogramas. As faixas de varredura escolhidas para o estudo foram 5, 10, 25, 50, 100, 200 e 400 mV s^{-1} , e a janela de potencial utilizada foi de $-0,25$ a $0,6 \text{ V}$.

Na Figura 20 estão apresentados os voltamogramas obtidos de soluções aquosas do complexo contendo isonicotinato em soluções tampão de Britton-Robinson em diferentes valores de pH. O par redox referente a $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{3-/4-}$ apresenta um comportamento quase-reversível em valores de pH inferiores a 7,0. Em $\text{pH} = 2,0$ é possível observar um par redox em torno de $0,4 \text{ V}$, sobretudo em velocidades de varredura mais altas, o que possivelmente é devido a formação de azul da Prússia.

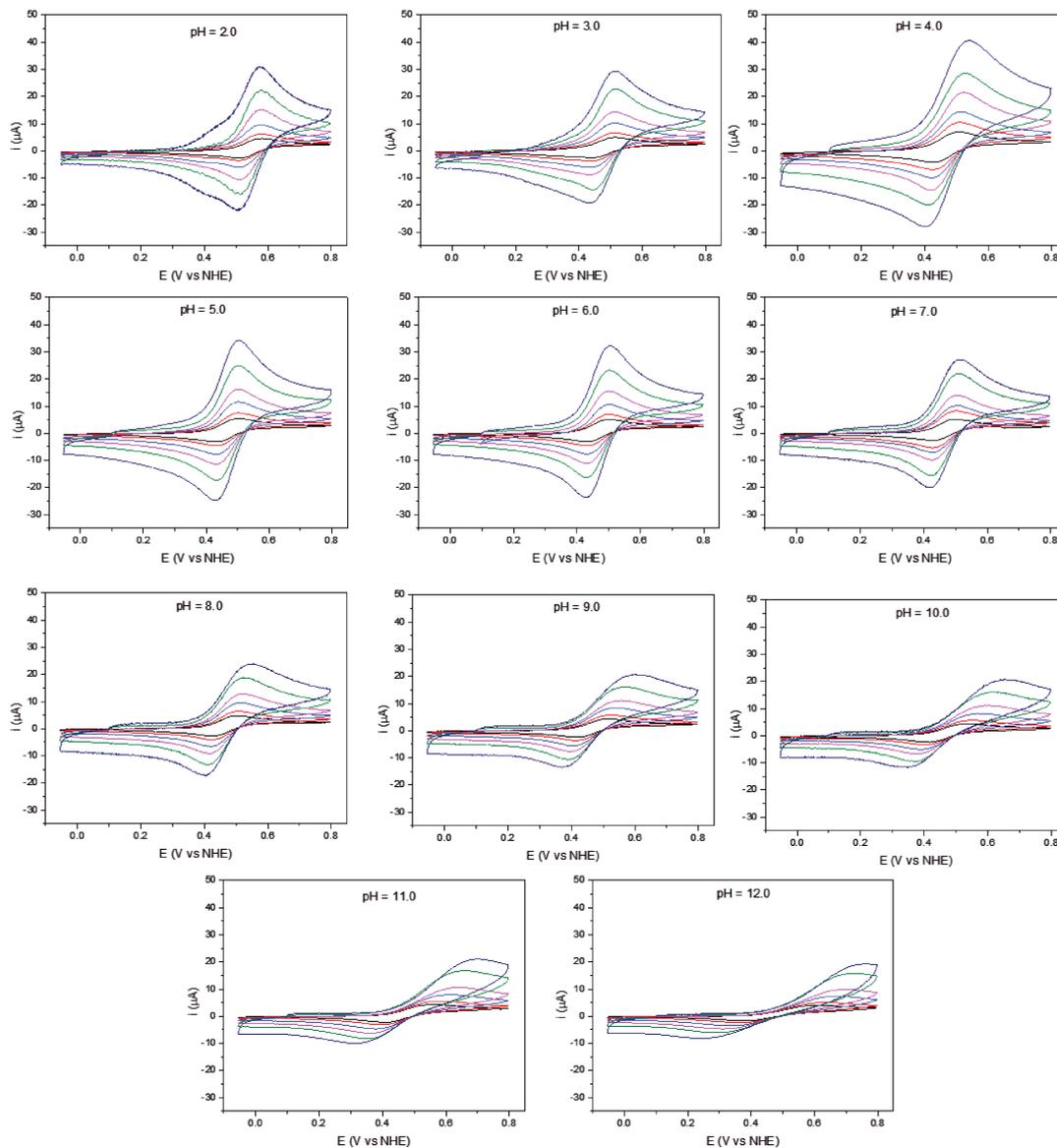


Figura 20. Voltametria cíclica em diferentes velocidades de varreduras para soluções aquosas de $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em diferentes valores de pH utilizando eletrodo de carbono vítreo.

Acima de $\text{pH} = 7,0$ o processo torna-se mais irreversível com o aumento de pH, a partir do aumento dos potenciais de picos anódicos e catódicos e, conseqüentemente, aumenta a diferença entre os potenciais de pico, que se distancia de 59 mV, como demonstrado na Figura 21. Na literatura existem poucas

informações sobre os processos redox de cianoferratos em valores altos de pH. Através de voltametria cíclica, pode-se dizer que diferentes espécies, com diferentes coeficientes de difusão podem estar presentes em solução, alterando o formato dos voltamogramas. É razoável considerar que estas espécies podem ser complexos polinucleares de cianoferratos ou mesmo algum tipo de precipitado como FeOOH ^[62]. Em valores de $\text{pH} < 4,0$ uma fração do complexo é convertida em azul da Prússia, o que pode explicar os desvios dos valores nestas condições em relação à tendência observada entre os valores de pH entre 4,0 e 12,0.

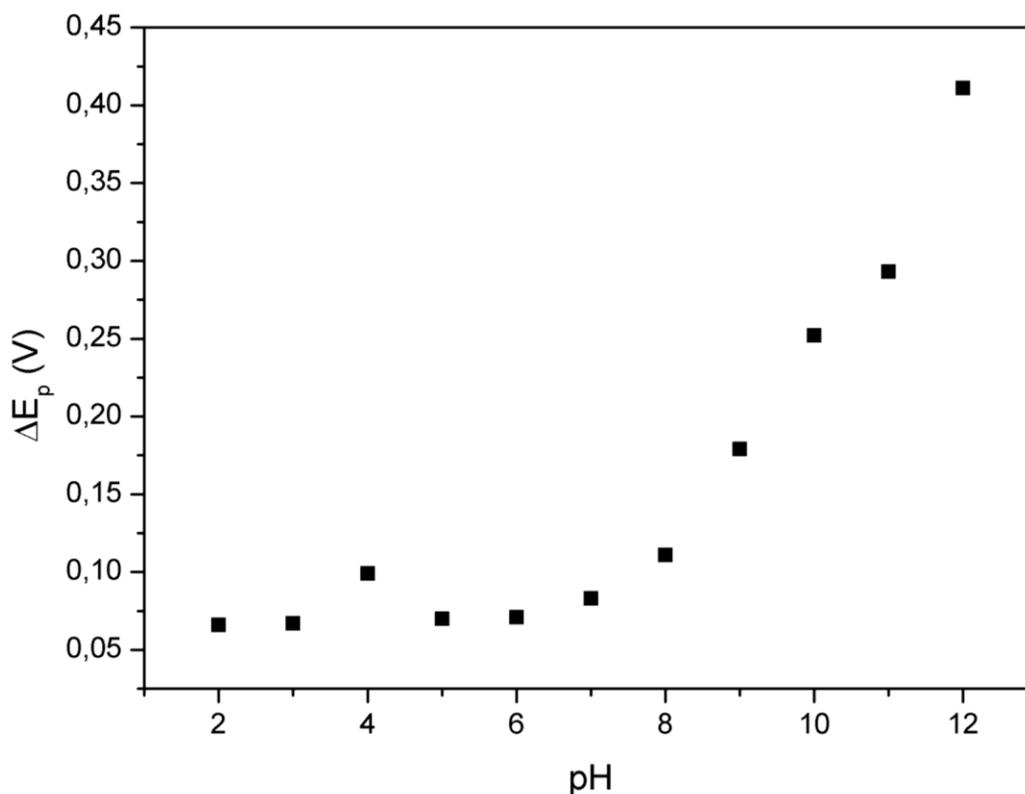


Figura 21. Diferença entre os potenciais de pico de soluções do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em diferentes valores de pH na velocidade de varredura 100 mV s^{-1} .

A Figura 22 mostra a variação do potencial de pico catódico dos voltamogramas na velocidade de 100 mV s^{-1} em função do pH. Os resultados

mostram que os menores potenciais ocorrem entre pH 3,0 e 7,0. Novamente, ocorrem desvios em valores de pH < 4,0, que podem ser devidos à formação de azul da Prússia no meio reacional nestes valores de pH.

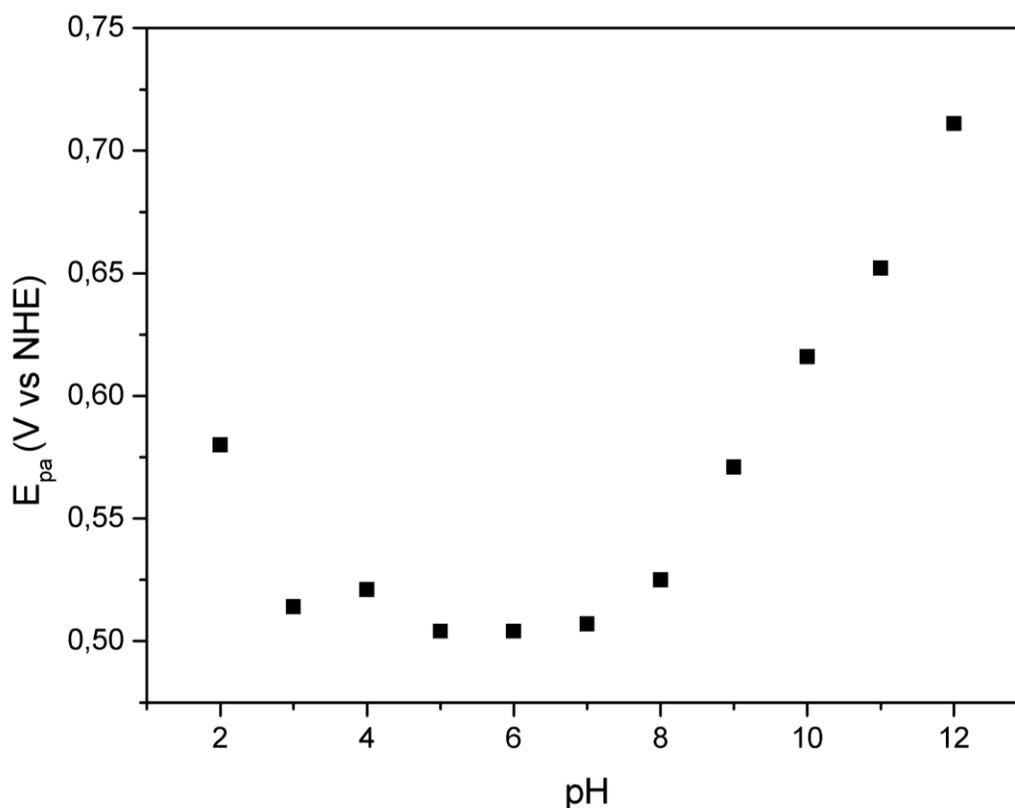


Figura 22. Variação do potencial de pico anódico (E_{pa}) em função do pH da solução tampão na velocidade de varredura de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4.2 Influência do pH sobre a estabilidade do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$

Devido ao comportamento eletroquímico observado, decidiu-se investigar a formação do azul da Prússia a partir do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$. Foi conduzido um estudo sobre o comportamento e a estabilidade de soluções deste complexo em diferentes pHs, através de espectroscopia eletrônica na região do UV-Visível.

A estabilidade do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em diferentes valores de pH foi investigada a partir de espectros UV-Vis de soluções $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ do

complexo em soluções tampão de Britton-Robinson. Os espectros foram obtidos a cada 30 segundos durante 1 hora, na temperatura de 25 °C.

Os espectros mostram que ocorre a dissociação do complexo, devido a diminuição da banda referente a MLCT em 418 nm (Figura 23 e Figura 24). Isso é observado devido a troca de ligantes entre isonicotinato e água, formando o complexo aquopentacianoferrato (II) (Esquema 1, Equação 7). Um proposta de mecanismo para formação de azul da Prússia em pH ácido está apresentada no Esquema 1.

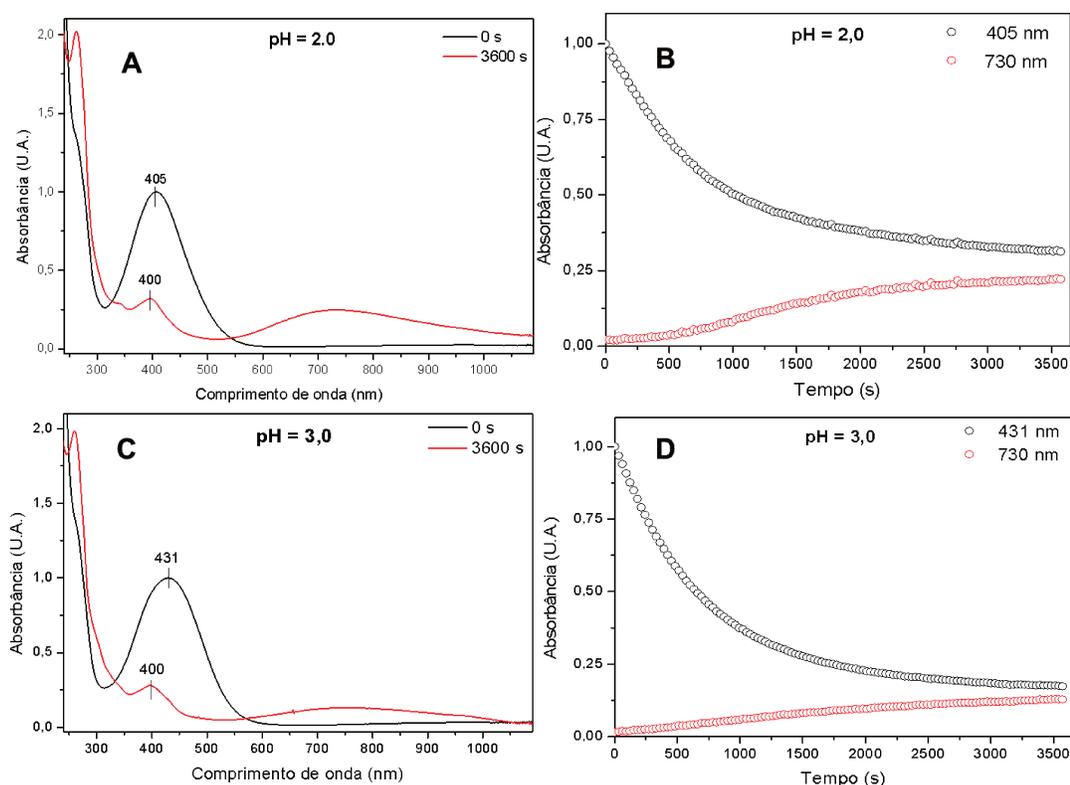
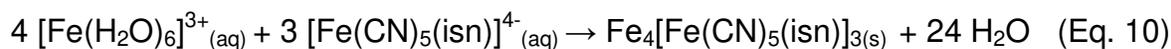
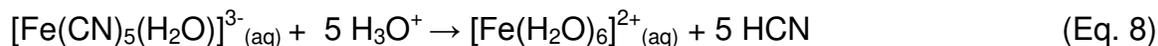
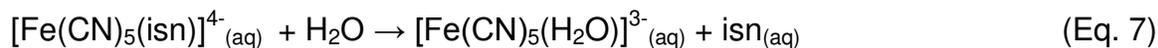


Figura 23. Espectros UV-Vis de soluções do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ mantidos durante 1h em soluções tampão de Britton-Robinson em pH = 2,0 e 3,0 (A e C) respectivamente) e variação das bandas MLCT e intervalência no mesmo intervalo de tempo em pH 2,0 e 3,0 (B e D respectivamente).

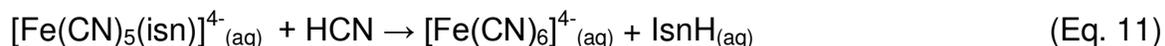
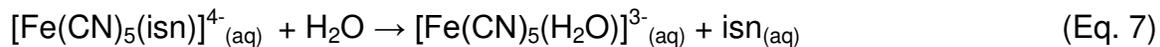
Esquema 1



Em pH = 2,0 é possível observar um deslocamento hipsocrômico em relação às soluções neutras do complexo, alterando o comprimento de onda de máxima absorção para 405 nm. Isso ocorre devido à protonação dos ligantes cianetos, que estabiliza os orbitais d_{π} através de retrodoação ^[63]. Em pH = 3,0 ocorre um deslocamento batocrômico em relação às soluções neutras do complexo. Nas soluções com pH 2,0 e 3,0 ocorre também o surgimento de uma banda ao redor de 730 nm (Figura 23), que é atribuída à banda de intervalência do azul da Prússia ^[23,24].

Em condições ácidas, o aquopentacianoferrato (II) pode ser decomposto em ferro (II) (Equação 8) ^[64], que em soluções aquosas é convertido em ferro (III) (Equação 9). Em solução, estes íons podem interagir com os cianoferratos, formando o azul da Prússia. (Equação 10). Este mecanismo também é suportado pelo deslocamento da banda de intervalência que ocorre em torno de 700 nm para o azul da Prússia convencional obtido pelo complexo de hexacianoferrato (II). Os espectros também sugerem que o composto parece conter tanto a estrutura do azul da Prússia convencional quando resíduos do complexo de isonicotinato que não reagiram. Estruturas do tipo azul da Prússia contendo ligantes N-heterocíclicos já foram descritas na literatura ^[65] e experimentos posteriores serão realizados com o intuito de obter maiores informações sobre o composto de intervalência obtido. Outro possível mecanismo (Esquema 2) é a troca de ligantes entre o isonicotinato e o cianeto (Equação 11), que podem dar origem ao azul da Prússia conforme descrito na Equação 12.

Esquema 2



Quando o complexo encontra-se em condições básicas, também ocorre uma dissociação considerável do mesmo quando em comparação com soluções neutras (Figura 24). Em pH = 8,0 não foram observadas variações significativas através da espectroscopia UV-Vis, mas observa-se formação de outras espécies a partir deste valor de pH. Existem poucos relatos na literatura descrevendo as reações envolvendo complexos de cianoferrato em soluções alcalinas. Sabe-se que em valores altos de pH existe uma forte competição pelo ferro entre o CN^- e o OH^- , além de complexos mistos que podem ser formados. Também existe a possibilidade de precipitação de FeOOH em altos valores de concentração e, em altos valores de pH, até mesmo o complexo estável $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ pode sofrer reações de substituição^[62].

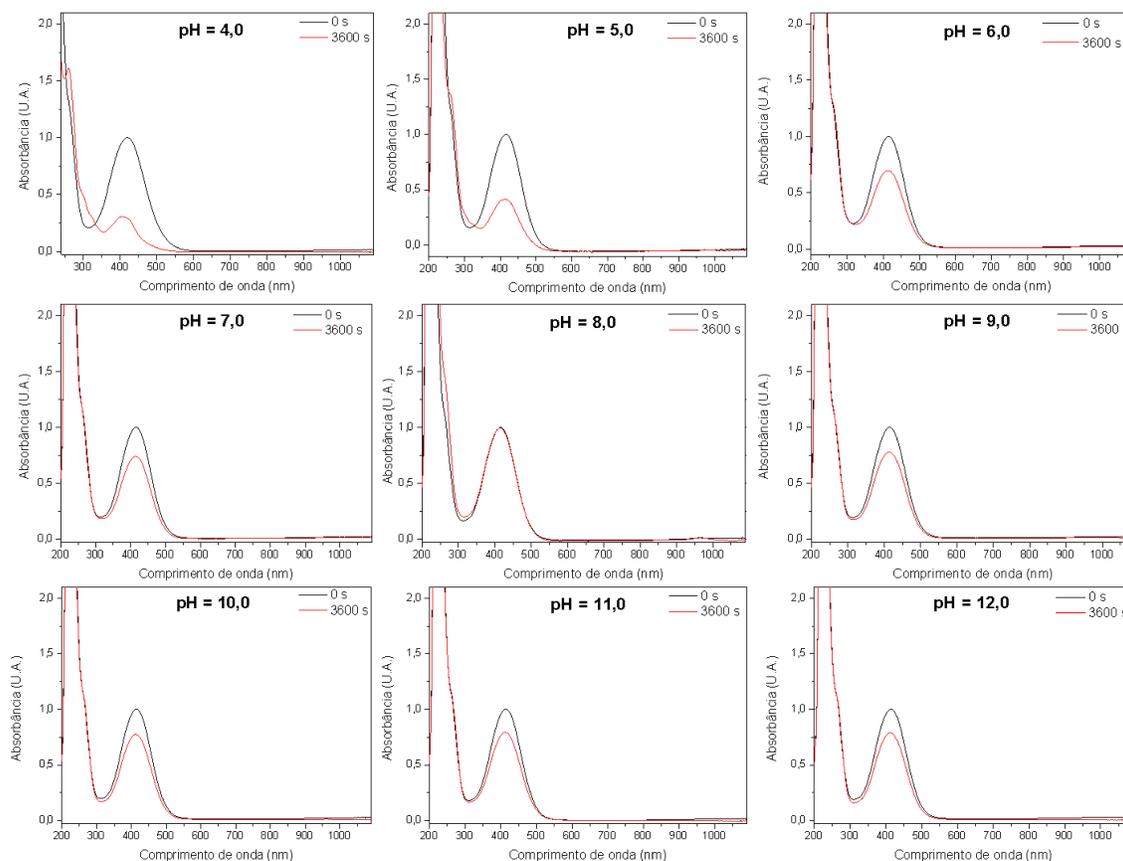


Figura 24. Espectros UV-Vis do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ em soluções tampão de Britton-Robinson, na faixa de pH de 4,0 a 12,0.

4.3 Cinética de substituição do ligante N-heterocíclico na presença de DMSO

O estudo do comportamento cinético do complexo pentacianoferrato (II) contendo o ligante N-heterocíclico foi realizado através de espectroscopia UV-Vis a partir de soluções aquosas do complexo contendo dimetilsulfóxido (Synth) em excesso. A escolha do ligante de entrada levou em consideração a alta estabilidade dos complexos obtidos ^{[10][66]}. A absorvância de soluções aquosas do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ contendo dimetilsulfóxido na concentração $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (excesso de 100 vezes) foi medida a cada 30 segundos durante 1h, com

temperatura controlada e sob agitação. A força iônica da solução foi ajustada utilizando-se cloreto de sódio na concentração 1,0 mol L⁻¹, para efeitos de comparação com dados da literatura^[8].

Ligantes N-heterocíclicos coordenados a pentacianoferratos (II) são passíveis de sofrer substituição quando na presença de dimetilsulfóxido ^[10]. Neste complexo, a coordenação é feita pelo átomo de enxofre da molécula de DMSO e não há a ocorrência de bandas de transferência de carga na região do UV-Visível. Desta forma, foi estudada a cinética de substituição do isonicotinato com o intuito de comparar dados cinéticos e termodinâmicos com uma série de complexos contendo ligantes N-heterocíclicos reportados na literatura^[5]. Além disso, tentou-se relacionar qual seria a influência de uma carga negativa sobre o ligante de saída, visto que o mecanismo de troca de complexo derivados de pentacianoferratos é dissociativo. Como a reação de dissociação envolve a participação de espécies carregadas, há uma dependência da força iônica da solução, de acordo com a equação de Bronsted-Bjerrum^[8].

$$\log k = \log k_0 + Z_A Z_B \sqrt{u} \quad (\text{Eq. 13})$$

Nesta equação, Z_A e Z_B são as cargas dos reagentes e k_0 é a constante de velocidade extrapolada à força iônica zero. Quando um dos reagentes é neutro esse tipo de consideração não é necessária já que o produto entre as cargas será nulo. A dependência da força iônica em reações de substituição de pentacianoferratos já foi demonstrada na literatura. A velocidade de formação de complexos com piridina não varia com a força iônica, ao contrário do que acontece com o ligante N-metilpirazínio, situação na qual há diminuição da velocidade de formação do complexo com o aumento da força iônica^[8].

A cinética de formação do complexo de pentacianoferrato (II) com dimetilsulfóxido pode ser acompanhada a partir da diminuição da absorvância da banda da MLCT do complexo contendo isonicotinato ($\lambda = 418$ nm). O complexo formado com dimetilsulfóxido não apresenta nenhuma transição na região do

visível^[66]. As variações das absorbâncias em função do tempo estão apresentadas na Figura 25.

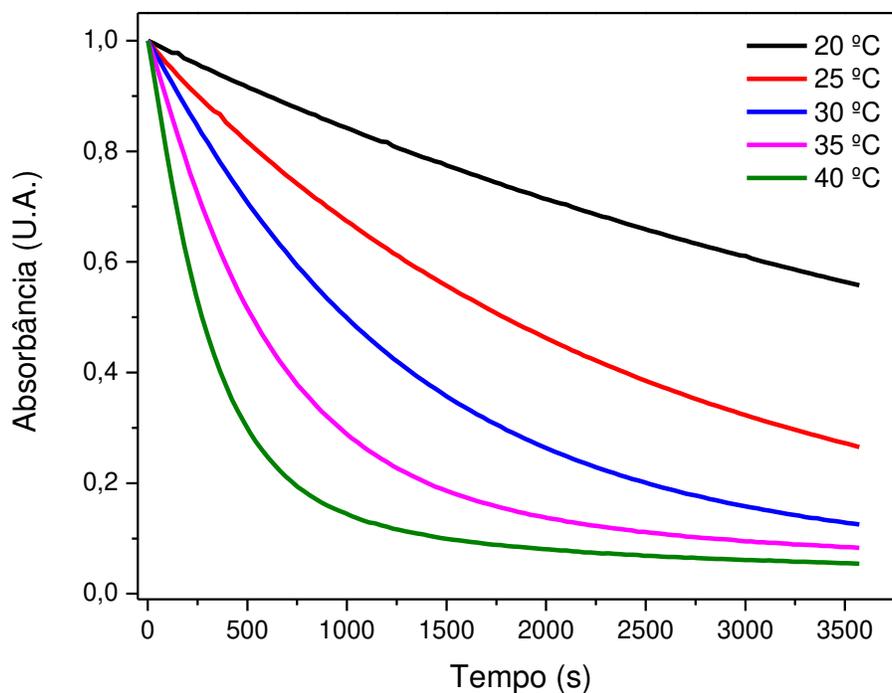
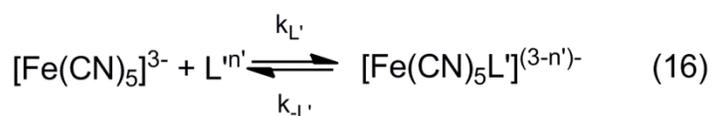
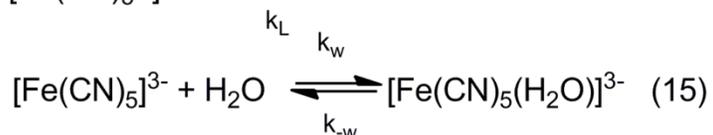
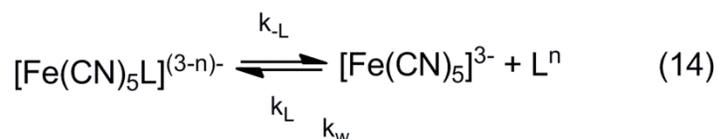


Figura 25. Curvas cinéticas normalizadas da reação de substituição do complexo de pentacianoferrato (II) em solução aquosa contendo DMSO. $\mu = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (NaCl).

O mecanismo de substituição do ligante em complexos de pentacianoferrato (II) já foi extensivamente estudado ^{[67][68]}, e pode ser entendido como um mecanismo dissociativo que pode ser descrito pelas equações 12, 13 e 14 do Esquema 3. Em um complexo do tipo $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{n-}$, a velocidade de substituição de L independente do ligante de entrada, mas ela pode variar para diferentes ligantes de saída.

Esquema 3



Assume-se que, quando L e L' são nucleófilos mais fortes que água, o aquocomplexo formado (equação 15) está presente em concentrações desprezíveis e não tem efeito sobre o mecanismo. Neste estudo, L = isn e L' = dmsO. A partir desta informação, é possível obter a seguinte equação de velocidade:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{-isn} k_{\text{dmsO}} [\text{dmsO}]}{k_{isn}[\text{isn}] + k_{\text{dmsO}}[\text{dmsO}]} \quad (17)$$

Utilizando excesso de dmsO para obter condições de pseudo-primeira ordem, pode-se considerar que $k_{\text{dmsO}}[\text{dmsO}] \gg k_{isn}[\text{isn}]$, e o valor da constante de velocidade observada (k_{obs}) será igual à constante de velocidade da etapa de dissociação do ligante isonicotinato (k_{-isn}). Considerando a faixa linear no início das curvas cinéticas, no intervalo que vai de 0 a 600 s, é possível obter diferentes valores de k_{obs} em função da temperatura e utilizar estes valores para estimar a energia de ativação envolvida na dissociação do ligante, utilizando a equação de Eyring.

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \left(\frac{\Delta H^\ddagger}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (18)$$

Nesta equação, k é a constante de velocidade da reação, T é a temperatura, ΔH^\ddagger é a entalpia de ativação da reação de dissociação, R é a constante dos gases, k_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck e

ΔS^\ddagger é a de entropia de dissociação. Um gráfico de $\ln k/T$ em função de $1/T$ é uma reta, cujo coeficiente angular fornece a entalpia de ativação e o coeficiente linear fornece o valor da entropia de ativação da reação de dissociação. O gráfico em questão obtido para a reação de substituição do ligante isonicotinato por DMSO está apresentado na Figura 26. A Tabela 10 contém os dados cinéticos e termodinâmicos obtidos para o complexo de isonicotinato e de outros complexos de pentacianoferratos contendo ligantes N-heterocíclicos encontrados na literatura. O valor observado de k_{obs} da dissociação do isonicotinato está de acordo com resultados previamente reportados por Macartney ^[9]. A entalpia de dissociação foi estimada em $22,9 \text{ kcal mol}^{-1}$ e encontra-se na mesma faixa de grandeza observada para outros complexos de pentacianoferratos (II). O valor da entropia de dissociação encontrado apresentou valor positivo, confirmando que o mecanismo de troca de ligantes é dissociativo.

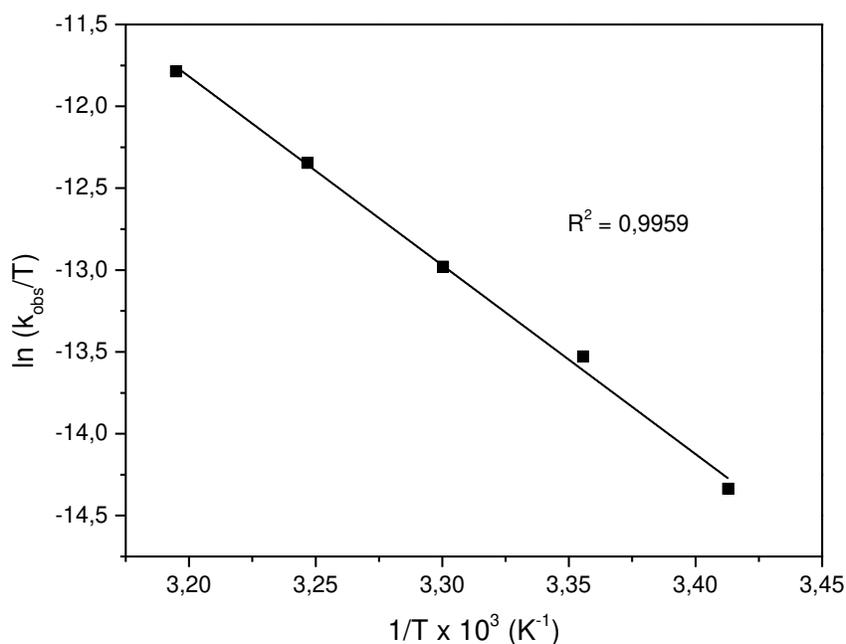


Figura 26. Gráfico de $\ln k/T$ vs $1/T$ referente á reação de substituição do ligante isonicotinato por DMSO.

Tabela 10. Constantes de dissociação e parâmetros de ativação de complexos de pentacianoferrato (II).

Ligante	Carga do ligante	$k_d (10^4 \text{ s}^{-1})$ a 25 °C	ΔH_d (kcal mol ⁻¹)	ΔS_d (cal mol ⁻¹)	Referência	
Isonicotinato	1-	3,97	22,9	3	Este trabalho [10]	
Isonicotinamida	0	7,30	26,0	14		
Dmso	0	0,75	26,5	11		[10][66]
Piridina	0	11,0	24,8	11		[10]
Pirazina	0	4,20	26,4	14		[10]
metilpirazínio	1+	2,80	27,5	18		[10]

5. Eletrodos modificados com filmes de azul da Prússia

5.1 Caracterização dos filmes depositados sobre eletrodo de carbono vítreo

Os voltamogramas dos filmes obtidos em solução HCl 0,1 mol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹ estão apresentados na Figura 27 A. Os parâmetros obtidos a partir destes voltamogramas estão apresentados na Tabela 11. O processo redox com E° em torno de 0,47 V é característico da conversão entre branco da Prússia e azul da Prússia. A diferença encontrada entre os potenciais de pico aumenta com a velocidade de varredura, distanciando-se do valor teórico para processos restritos a superfície do eletrodo que é de 0 mV. A largura à meia altura dos picos catódicos ou anódicos também fornece informações sobre o processo redox. Para um processo reversível ideal sob condições isotérmicas, e a largura meia onda corresponde a ^[69]:

$$\Delta E_{p,1/2} = 3,53 \frac{RT}{nF} = \frac{90,6}{n} mV (25^{\circ}C) \quad (19)$$

em que $\Delta E_{p,1/2}$ é a largura à meia altura dos picos catódicos ou anódicos. A partir dos voltamogramas foram obtidos valores de 91 e 51 mV para os picos anódico e catódico respectivamente. Estes desvios podem ter origem na heterogeneidade do filme ou em interações iônicas^[70].

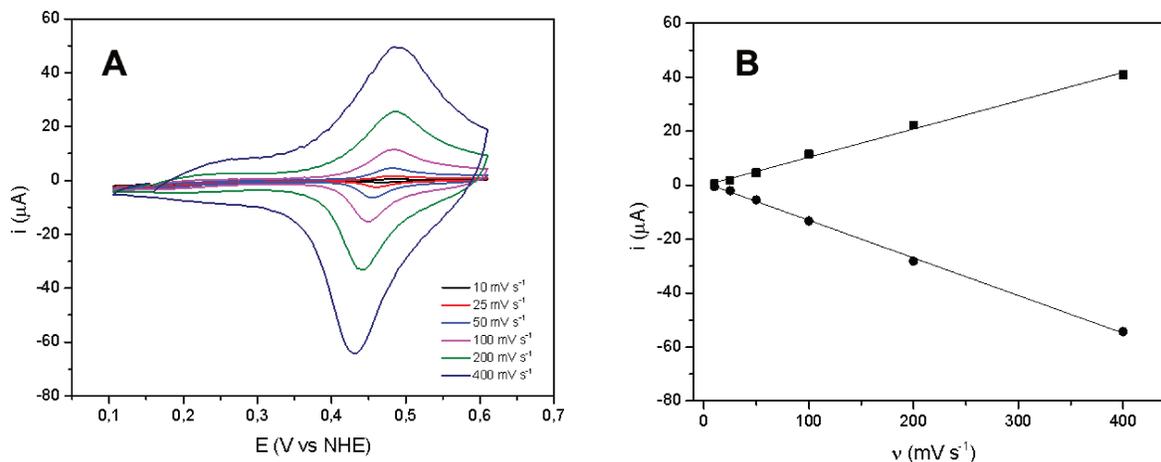


Figura 27. A) Voltamogramas em solução HCl 0,1 mol L⁻¹ e KCl 0,1 mol L⁻¹ em diferentes taxas de varredura de filme de azul da Prússia depositado sobre eletrodo de carbono vítreo e B) relação entre correntes de pico e velocidades de varredura.

Tabela 11. Parâmetros obtidos a partir de voltametria cíclica dos eletrodos modificados com filmes de azul da Prússia.

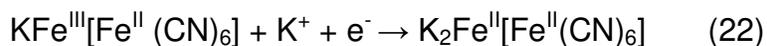
ν (mV s ⁻¹)	E_a (V)	E_c (V)	ΔE_p (mV)	$E^{0'}$ (V)	i_{pa} (μA)	i_{pc} (μA)	i_{pa}/i_{pc}
10	0,484	0,467	17	0,475	0,48	-0,76	0,63
25	0,484	0,462	22	0,473	1,68	-2,46	0,68
50	0,484	0,456	28	0,470	4,61	-6,43	0,72
100	0,484	0,451	33	0,467	11,5	-15,2	0,76
200	0,484	0,445	39	0,464	25,7	-33,0	0,78
400	0,484	0,429	55	0,456	49,8	-64,2	0,77

Voltamogramas foram obtidos em diversas velocidades de varredura com o intuito de avaliar se o processo redox é restrito à superfície do eletrodo de trabalho. Nesta situação existe uma dependência linear entre as correntes de pico e a velocidade de varredura, de acordo com a equação 20.

$$i_{pa} = \frac{n^2 F^2}{4RT} \Gamma \nu A \quad (20)$$

Nesta equação, i_{pa} é a corrente de pico anódico, n é o número de elétrons envolvido no processo redox, Γ é o recobrimento superficial (mol.cm^{-2}), A é a área do eletrodo (m^2) e ν é a velocidade de varredura (V.s^{-1}). O gráfico das correntes de pico em função das velocidades de varredura está apresentado na Figura 27 B O comportamento linear mostra que o processo redox é restrito à superfície do eletrodo de trabalho.

Após a etapa de deposição, o filme é composto principalmente pela forma insolúvel deste composto $\text{Fe}_4^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, mas após diversos ciclos em torno do par redox citado, ocorre a conversão parcial desta estrutura em azul da Prússia solúvel $\text{KFe}^{3+}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a partir da inserção de íons potássio na estrutura [71]. O par redox envolvido nestes processos é descrito através das equações 21 (forma insolúvel) e 22 (forma solúvel) [14] e consiste na conversão entre o azul da Prússia e sua formada reduzida, conhecida como branco da Prússia.



A partir do valor da corrente de pico, pode-se calcular o recobrimento superficial sobre o eletrodo de carbono vítreo a partir da equação 18. Outra maneira de obter esse valor é a partir da carga elétrica envolvida no processo redox, obtida pela integração dos picos dos voltamogramas. A relação entre carga e recobrimento superficial é dada pela equação 21. Porém, como o processo de oxidação foi interrompido com o intuito de preservar o filme formado na superfície do eletrodo, obteve-se um valor de carga que pode ser considerado menor do que o valor real, e, conseqüentemente, o valor de recobrimento superficial utilizando a equação 20 é menor do que o obtido pela equação 20.

$$\Gamma = \frac{Q}{nFA} \quad (23)$$

Calculado o valor de Γ é, possível estimar espessura do filme (l) depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo. Para o caso específico de filmes de azul da Prússia, pode-se utilizar a equação 22^[72].

$$l = \frac{\Gamma l_0^3 N_A}{4} \quad (24)$$

Nesta equação, l_0 é o comprimento da cela unitária do azul da Prússia (10,2 Å), N_A é o número de Avogadro ^[73]. A espessura média do filme eletroquimicamente ativo foi estimada em 7 nm, indicando que se trata de um filme fino de azul da Prússia depositado sobre o eletrodo de carbono vítreo.

Os voltamogramas relativos ao estudo de estabilidade dos filmes estão apresentados na Figura 28.

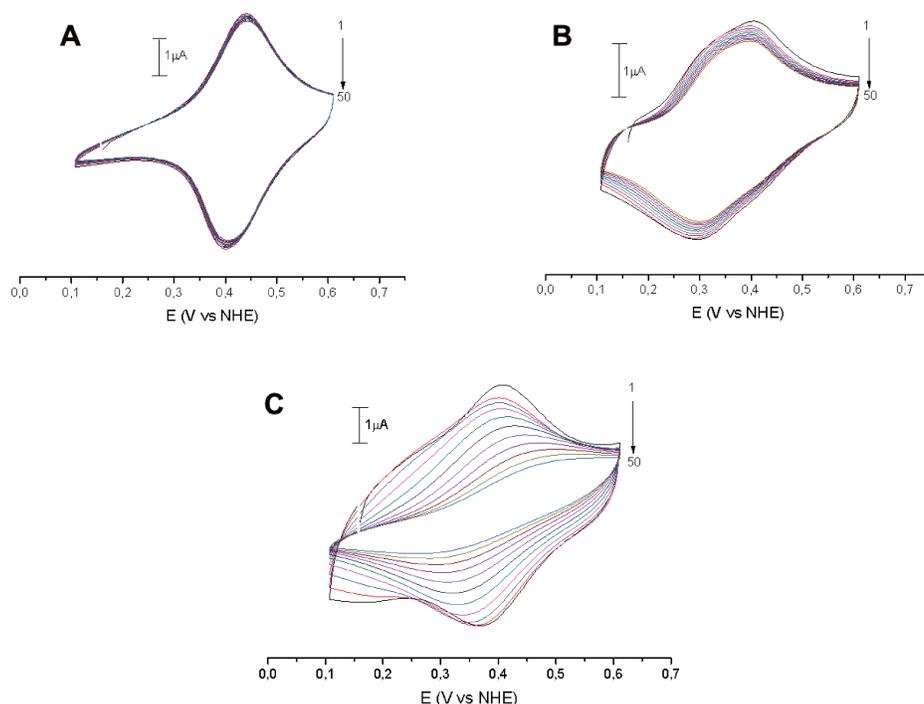


Figura 28. Estabilidade dos filmes de azul da Prússia durante 50 ciclos em solução tampão de Britton-Robinson nos valores de pH A) 3,0 B) 5,0 e C) 7,0.

A partir dos resultados é possível observar que os filmes são mais estáveis em valores de pH mais ácidos, principalmente em pH 3,0 onde o filme apresenta processos de oxidação e redução bem definidos e reversíveis. Em pH 7,0 o filme apresenta baixa estabilidade, indicando que nestas condições não é possível utilizar o azul da Prússia como sensor eletroquímico. A estabilidade em pH ácido é característica deste material, sendo que em valores mais altos de pH pode ocorrer a quebra da ligação Fe-CN característica do azul da Prússia, devido à formação de hidróxido de ferro. Em valores de potenciais mais extremos (sentido catódico ou anódico) observa-se uma considerável diminuição das correntes de pico, o que indica a degradação do filme formado.

O comportamento dos eletrodos modificados em diferentes valores de pH também foi estudado através de voltametria cíclica e os resultados estão apresentados na Figura 29. A partir dos voltamogramas é possível notar que o processo redox branco da Prússia/azul da Prússia é mais bem definido em pH 3,0 porém com o aumento do valor do pH há um deslocamento do potencial de pico catódico para valores menores, mudando de 0,45 V para 0,35 V em pH 5,0. Em pH 5,0 e pH 7,0, os processos não são muito bem definidos e pode haver uma mistura de processos eletroquímicos dependentes do pH, mas os filmes ainda apresentam resposta eletroquímica em uma larga faixa de potencial. O menor valor de potencial de pico em pH 5,0 está de acordo com o estudo do comportamento eletroquímico do complexo de pentacianoferrato em diversos valores de pH.

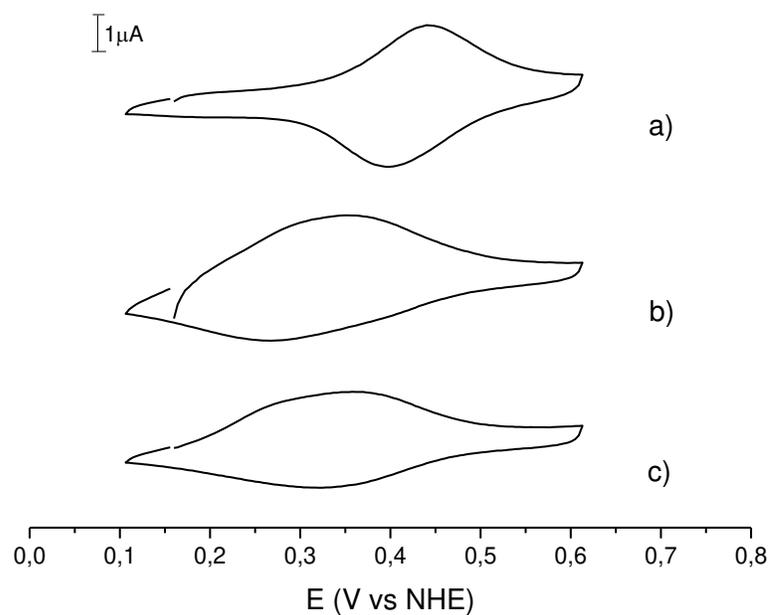


Figura 29. Voltamogramas dos eletrodos modificados com filmes de azul da Prússia em soluções tampão de Britton-Robinson em A) pH 3,0, B) pH 5,0 e C) pH 7,0.

5.2 Oxidação eletrocatalítica de ácido ascórbico

Os voltamogramas referentes à oxidação eletrocatalítica do ácido ascórbico e respectivas curvas analíticas estão apresentados na Figura 30.

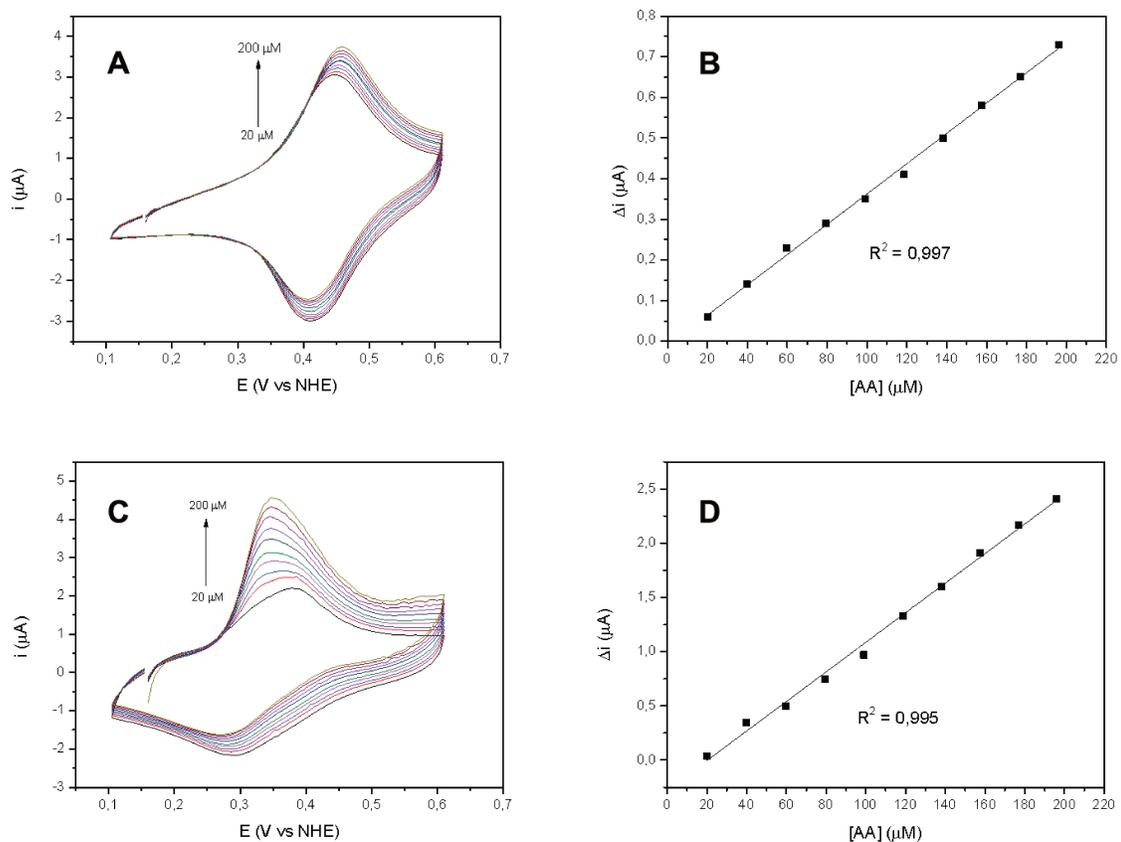


Figura 30. Oxidação de ácido ascórbico com filmes de azul da Prússia através de voltametria cíclica e respectivas curvas de corrente em função da concentração do analito em soluções de pH 3,0 (A e B) e 5,0 (C e D).

A partir dos voltamogramas é possível observar que, em ambos os valores de pH, o filme de azul da Prússia apresenta resposta linear para a oxidação do ácido ascórbico na faixa de concentração que vai de 20 a 200 μM. O limite de detecção calculado foi de 5,09 e 12,0 μM em pH 3,0 e 5,0 respectivamente, calculados de acordo com a equação 25.

$$\text{LOD} = \frac{3s}{m} \quad (25)$$

Em que s é o desvio padrão do branco (obtido a partir do intercepto do eixo y da curva analítica) e m é a sensibilidade (coeficiente angular da curva analítica). A Tabela 12 contém dados de outros eletrodos modificados utilizados na detecção

de ácido ascórbico reportados na literatura utilizando técnicas voltamétricas. Os valores de potencial de pico da oxidação e limite de detecção dos filmes de azul da Prússia são menores do que alguns dos valores reportados. Um ponto importante a ser notado é que o aumento do pH provoca uma diminuição do potencial de oxidação deste analito, comportamento que já foi observado em outros trabalhos^[74].

Tabela 12. Parâmetros de eletrodos modificados utilizados na detecção de ácido ascórbico por técnicas voltamétricas.

Substrato	Modificador	Técnica	pH	E_p sem modificação (mV vs NHE)	E_p modificado (mV v NHE)	LOD (μ M)	Referência
Carbono vítreo	Azul da Prússia	VC	5,0 (Tampão BR)	500	350	12	Este trabalho
Carbono vítreo	Ferrocenometanol	VVL	4,0 (Tampão glicina)	744	444	20	[75]
Carbono vítreo	PPy/FCN	VC	4,0 (Tampão glicina)	744	444	-	[76]
Eletrodo pasta de carbono	2,7-Bis(ferrocenil etinil)fluoren-9-ona)	VC	7,0 (PBS)	895	690	29	[77]

Além disso, a sensibilidade dos eletrodos modificados é maior em pH 5,0, o que é demonstrado pelo maior incremento de corrente em função da concentração de analito. Desta forma, a utilização do filme em pH 5,0 mostra-se mais interessante, tendo em vista que a aplicação de potenciais maiores pode levar a oxidação de espécies interferentes que podem estar presentes em uma amostra real. A Figura 31 mostra a comparação entre as voltametrias cíclicas de um eletrodo de carbono vítreo limpo e de um eletrodo modificado com filmes de azul da Prússia a partir do complexo pentacianoferrato em solução tampão Britton-Robinson pH 5,0 e na presença de ácido ascórbico 200 μ M. É possível observar

que o filme de azul da Prússia desloca o potencial de pico anódico referente à oxidação do ácido ascórbico para valores de potencial mais baixos. Além disso, há um considerável aumento da corrente de pico catódico. Ambos fatores demonstram a eficiência do filme obtido na oxidação electrocatalítica do ácido ascórbico. Eletrodos de carbono vítreo modificados com azul da Prússia já foram utilizados por Castro et al. [33] na oxidação de ácido ascórbico através de amperometria por injeção sob fluxo, com potencial de trabalho de 0,27 V vs Ag/AgCl e resposta linear na faixa de $5,0 \times 10^{-6}$ a $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em pH 3,7. Desta forma, o uso do complexo $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{isn})]^{4-}$ para obter filmes de azul da Prússia mostra-se como uma alternativa muito interessante para se obter sensores estáveis e com baixo potencial de trabalho.

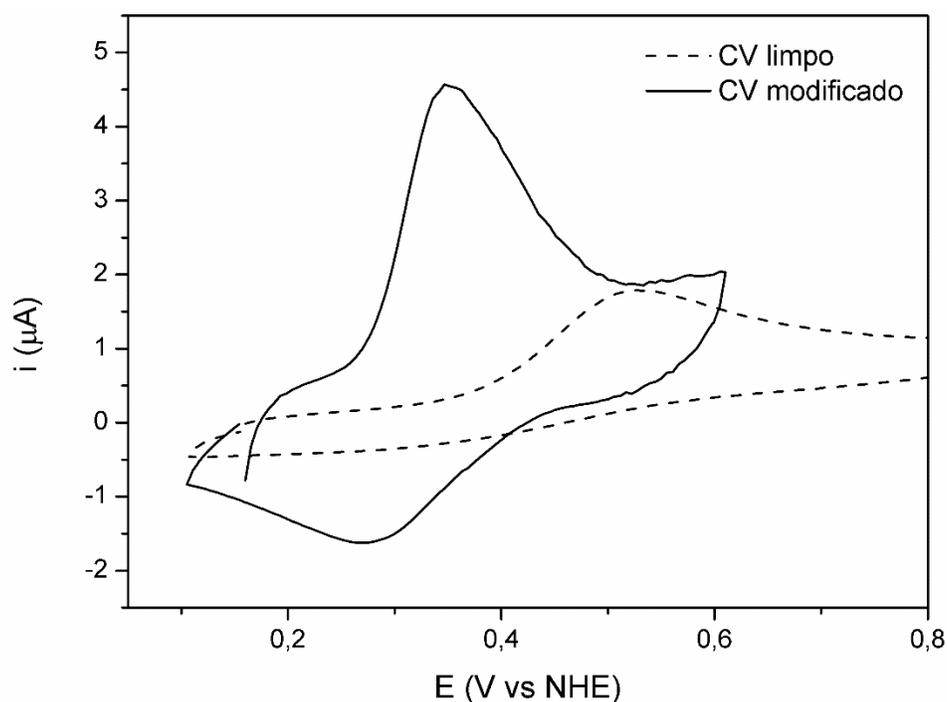


Figura 31. Voltametria cíclica de eletrodo de carbono vítreo limpo (linha pontilhada) e modificado com filme de azul da Prússia (linha contínua) na presença de ácido ascórbico 200 μM em tampão Britton-Robinson pH 5,0.

6 Considerações finais

A caracterização do complexo pentacianoferrato contendo o ligante isonicotinato foi feita por espectroscopia vibracional e UV-Vis, mostrando concordância com complexos análogos encontrados na literatura. Os cálculos teóricos realizados por DFT também concordam com os valores experimentais, reforçando a validade do método empregado no estudo de complexos cianoferratos. Os dados obtidos da de cinética de substituição também se aproximam dos valores de complexos análogos, confirmando o mecanismo dissociativo de troca de ligantes.

O complexo sintetizado apresentou grande labilidade em soluções aquosas e a partir dele foi possível obter azul da Prússia em soluções de pH 2,0 e 3,0. A partir desta propriedade, o complexo foi utilizado na obtenção de filmes de azul da Prússia depositados sobre a superfície de eletrodos de carbono vítreo, mostrando atividade eletrocatalítica na oxidação de ácido ascórbico. Os resultados mostram que o sistema obtido tem potencial de aplicação em sensores eletroquímicos, pois além de serem estáveis em pH 3,0 e 5,0, os eletrodos modificados tem um potencial de trabalho em valores menores do que sistemas baseados exclusivamente em azul da Prússia reportados na literatura até o momento. Os limites de detecção para a determinação de ácido ascórbico obtidos também são menores do que os obtidos por outras técnicas voltamétricas reportadas na literatura. As próximas etapas do trabalho com este complexo incluem testes com interferentes da determinação de ácido ascórbico (dopamina e ácido úrico) e testes com diferentes analitos como cisteína e peróxido de hidrogênio. A partir destes resultados pretende-se determinar a viabilidade da utilização deste material em biosensores, visualizando uma aplicação em dispositivos *point of care*.

A influência do ligante N-heterocíclico sobre as propriedades do filme de azul da Prússia é um tema que merece ser estudado com maior atenção. É preciso determinar com precisão de que maneira o complexo altera as propriedades do

filme de cianoferratos, o que pode ocorrer pela alteração da estrutura cristalina do material ou mesmo através de um mecanismo diferenciado de transferência eletrônica. Os resultados apresentados neste trabalho também que o valor de pH utilizado tem grande influencia nos processos redox dos filmes. É possível que este comportamento tenha origem na presença do ligante N-heterocíclico na estrutura do azul da Prússia, porém mais experimentos são necessários para confirmar esta hipótese.

7. Referências

- [1] J. Wang, K. Pantopoulos, *Biochem. J.* **2011**, *434*, 365–81.
- [2] D. L. Nelson, M. M. Cox, *Lehninger's Principles of Biochemistry*, W. H. Freeman, **2004**.
- [3] R. Crichton, *Inorganic Biochemistry of Iron Metabolism*, John Wiley & Sons Inc., Chichester, **2001**.
- [4] N. G. Connelly, *Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendations 2005*, **2005**.
- [5] F. S. Nunes, L. S. Bonifácio, K. Araki, H. E. Toma, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 94–101.
- [6] L. M. Baraldo, P. Forlano, A. R. Parise, L. D. Slep, J. A. Olabe, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219-221*, 881–921.
- [7] H. E. Toma, J. M. Malin, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 1039–1045.
- [8] H. E. Toma, J. M. Malin, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2080–2083.
- [9] J. Hoddenbagh, D. Macartney, *Inorg. Chem.* **1986**, 2099–2101.
- [10] S. H. Toma, J. A. Bonacin, K. Araki, H. E. Toma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, *2007*, 3356–3364.
- [11] E. Ilkowska, K. Lewiński, R. van Eldik, G. Stochel, *J. Biol. Inorg. Chem.* **1999**, *4*, 302–310.
- [12] M. Ware, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 612.
- [13] A. Kraft, *Bull. Hist. Chem.* **2008**, *33*.
- [14] F. Ricci, G. Palleschi, *Biosens. Bioelectron.* **2005**, *21*, 389–407.
- [15] E. Nossol, A. J. Gorgatti Zarbin, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 1824.
- [16] S. S. Kaye, J. R. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6506–7.
- [17] D. Davidson, L. A. Welo, *J. Phys. Chem.* **1927**, *32*, 1191–1196.
- [18] M. Shokouhimehr, E. S. Soehnlén, J. Hao, M. Griswold, C. Flask, X. Fan, J. P. Babilion, S. Basu, S. D. Huang, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 5251–5259.

- [19] J. F. Keggin, F. D. Miles, *Nature* **1936**, *137*, 577–578.
- [20] H. J. Buser, D. Schwarzenbach, W. Petter, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2704–2710.
- [21] S. Pintado, S. Goberna-Ferrón, E. C. Escudero-Adán, J. R. Galán-Mascarós, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13270–3.
- [22] A. A. Karyakin, *Electroanalysis* **2001**, *13*, 813–819.
- [23] D. Ellis, M. Eckhoff, V. D. Neff, *J Phys Chem* **1981**, *96*, 1225–1231.
- [24] K. Itaya, T. Ataka, S. Toshimaf, *J Am Chem Soc* **1982**, 4767–4772.
- [25] H. D. Abruña, *Coord. Chem. Rev.* **1988**, *86*, 135–189.
- [26] A. Roig, J. Navarro, J. J. Garcia, F. Vicente, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 437–442.
- [27] Y. W. Liou, C. M. Wang, *J. Electroanal. Chem.* **2000**, *481*, 102–109.
- [28] F. Ricci, G. Palleschi, Y. Yigzaw, L. Gorton, T. Ruzgas, A. Karyakin, *Electroanalysis* **2003**, *15*, 175–182.
- [29] K.-S. Tseng, L.-C. Chen, K.-C. Ho, *Sensors Actuators B Chem.* **2005**, *108*, 738–745.
- [30] Y. Zhang, Z. Chu, L. Shi, W. Jin, *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 8163–8167.
- [31] A. Karyakin, *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 2419–2423.
- [32] I. de Mattos, L. Gorton, T. Ruzgas, *Biosens. Bioelectron.* **2003**, *18*, 193–200.
- [33] S. S. L. Castro, V. R. Balbo, P. J. S. Barbeira, N. R. Stradiotto, *Talanta* **2001**, *55*, 249–254.
- [34] P. C. Pandey, A. K. Pandey, *Electrochim. Acta* **2013**, *87*, 1–8.
- [35] B. N. Ames, M. K. Shigenaga, T. M. Hagen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1993**, *90*, 7915–22.
- [36] L. Yang, D. Liu, J. Huang, T. You, *Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *193*, 166–172.
- [37] A. Jain, A. Chaurasia, K. K. Verma, *Talanta* **1995**, *42*, 779–787.

- [38] S. Wang, I. M. Schram, R. B. Sund, *Eur. J. Pharm. Sci.* **1995**, *3*, 231–239.
- [39] T. N. Shekhovtsova, S. V Muginova, J. A. Luchinina, A. Z. Galimova, *Anal. Chim. Acta* **2006**, *573-574*, 125–32.
- [40] I. F. Hu, T. Kuwana, *Anal. Chem.* **1986**, *58*, 3235–3239.
- [41] I. G. Casella, M. R. Guascito, *Electroanalysis* **1997**, *9*, 1381–1386.
- [42] S. Dong, G. Che, *J. Electroanal. Chem. interfacial ...* **1991**, *315*, 191–199.
- [43] Y. Liu, Z. Su, Y. Zhang, L. Chen, T. Gu, S. Huang, Y. Liu, L. Sun, Q. Xie, S. Yao, *J. Electroanal. Chem.* **2013**, *709*, 19–25.
- [44] L. K. Noda, O. Sala, *J. Mol. Struct.* **1987**, *162*, 11–17.
- [45] C. Adamo, V. Barone, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158.
- [46] F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152.
- [47] F. Weigend, F. Furche, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12753–12762.
- [48] M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, et al., *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 1347–1363.
- [49] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502–16513.
- [50] A. L. B. Formiga, S. Vancoillie, K. Pierloot, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 10653–63.
- [51] K. Pierloot, E. Van Praet, L. G. Vanquickenborne, B. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 12220–12228.
- [52] F. Bardak, A. Atac, M. Kurt, *Spectrochim. Acta Part A* **2009**, *71*, 1896–1900.
- [53] S. A. V. Jannuzzi, B. Martins, M. I. Felisberti, A. L. B. Formiga, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 14933–14942.
- [54] S. Valkama, J. Hartikainen, M. Torkkeli, R. Serimaa, J. Ruokolainen, K. Rissanen, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Macromol. Symp.* **2002**, *186*, 87–92.
- [55] P. Koczon, J. C. Dobrowolski, W. Lewandowski, A. P. Mazurek, *J. Mol. Struct.* **2003**, *655*, 89–95.

- [56] L. Noda, O. Sala, *J. Mol. Struct.* **1987**, *162*, 11–17.
- [57] K. Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Chemistry, Second Edition*, Wiley–Interscience, New York, **1970**.
- [58] E. J. Baran, A. Muller, *Zeitschrift fur Anorg. und Allg. Chemie* **1969**, *368*, 144–154.
- [59] H. E. Toma, C. Creutzl, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 545–550.
- [60] K. J. Moore, L. Lee, G. A. Mabbott, J. D. Petersen, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1108–1112.
- [61] H. T. S. Britton, R. A. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1931**, 1456–1462.
- [62] W. N. Perera, G. Hefter, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 1230–1234.
- [63] H. E. Toma, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1976**, *38*, 431–434.
- [64] S. Asperger, I. Murati, D. Pavlovic, *J Chem Soc* **1953**, 730–736.
- [65] F. M. Matsumoto, M. L. A. Temperini, H. E. Toma, *Electrochim. Acta* **1994**, *39*, 385–391.
- [66] H. Toma, J. Malin, E. Giesbrecht, *Inorg. Chem.* **1973**, *12*, 2084–2089.
- [67] S. Alshehri, J. Burgess, R. van Eldik, C. D. Hubbard, *Inorganica Chim. Acta* **1995**, *240*, 305–311.
- [68] K. Bal Reddy, R. van Eldik, *Inorg. Chem.* **1991**, 596–598.
- [69] A. Bard, L. Faulkner, *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons Inc., New York, **2012**.
- [70] C. C. Corrêa, S. A. V. Jannuzzi, M. Santhiago, R. A. Timm, A. L. B. Formiga, L. T. Kubota, *Electrochim. Acta* **2013**, *113*, 332–339.
- [71] Z. Wang, H. Yang, B. Gao, Y. Tong, X. Zhang, L. Su, *Analyst* **2014**, *139*, 1127–1133.
- [72] J. J. García-Jareño, A. Sanmatías, J. Navarro-Laboulais, F. Vicente, *Electrochim. Acta* **1999**, *44*, 4753–4762.
- [73] L. M. Siperko, T. Kuwana, *Electrochim. Acta* **1987**, *32*, 765–771.

- [74] T. Madrakian, E. Haghshenas, A. Afkhami, *Sensors Actuators B Chem.* **2014**, *193*, 451–460.
- [75] M. Pournaghi-Azar, *Talanta* **1995**, *42*, 1839–1848.
- [76] M. H. Pournaghi-Azar, R. Ojani, *J. Solid State Electrochem.* **2000**, *4*, 75–79.
- [77] J. B. Raoof, R. Ojani, H. Beitollahi, R. Hossienzadeh, *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1193–1201.