

ELETRODO DE PASTA DE CARBONO BASEADO EM MINICAVIDADE DE CONTATO SÓLIDO (Au): CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NANOSENSORES

Antonio Ap. Pupim. Ferreira^{1*}, Cecílio Sadao Fugivara², Sidney José Lima Ribeiro¹, José Maurício Almeida Caiut¹, Vagner Sargentelli¹, Assis Vicente Benedetti²

¹UNESP – Univ Estadual Paulista, Instituto de Química, Departamento de Química Inorgânica,

²UNESP – Univ Estadual Paulista, Instituto de Química, Departamento de Físico-Química, CP 355, 14800-900, Araraquara - SP, Brasil. +55-16-33016631

*antoferr@iq.unesp.br

Resumo

Este trabalho descreve a preparação de um eletrodo de pasta de carbono (EPC) baseado em minicavidade de contato sólido (Au) e os resultados da pasta de carbono sem e com partículas sub-micrométricas SiO₂(Eu³⁺ 2%) e recobertas com SiO₂-aminoácido lisina. As medidas de impedância eletroquímica e voltametria cíclica foram obtidas em PBS 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4 contendo as espécies redox Fe(CN)₆^{-3/-4}. O EPC – minicavidade é adequado para eletroanálises empregando pasta de carbono modificada.

Palavras-chave: pasta de carbono, minicavidade, técnicas eletroquímicas

Introdução

A incorporação de líquidos orgânicos à pasta de carbono e o estudo eletroquímico desse agente modificador com o intuito de melhorar a sensibilidade e estabilidade de um eletrodo de pasta de carbono (ECP) foi realizado por Kuwana *et al.* [1] a partir de 1964. Estes estudos abriram novas perspectivas de trabalho na utilização de substâncias eletroquimicamente ativas como modificadores.

Eletrodos de pasta de carbono com modificadores tais como, nanopartículas [2], materiais biológicos [3,4] e outros, têm sido extensivamente aplicados nas análises eletroquímicas. A inserção destes materiais tem como objetivo trazer características interessantes às pastas de carbono, tais como o aumento da área superficial dos modificadores e maior seletividade na análise de diferentes espécies químicas.

A preparação de eletrodos por meio de microcavidades tem sido relatada pela literatura [5-7]. Microeletrodos de pasta de carbono com diâmetro de 25 µm foram preparados, preenchendo com a pasta uma microcavidade obtida a partir da dissolução eletroquímica de um fio de platina soldado num capilar de vidro.

A dissolução da platina foi feita com corrente alternada com frequência de 50 Hz, aplicando potencial AC de 5 V rms (“root-mean-square”) de amplitude em solução aquosa saturada de CaCl₂ a 60% e 4% de HCl [5]. Poucos trabalhos em escala micrométrica foram dedicados aos eletrodos de pasta de carbono, preenchendo um tubo de 100 a 150 µm com material da pasta. Csoka e Mekhalif [5] verificaram que eletrodos com diâmetro de 25 µm e cavidades entre 10 a 35 µm não apresentam influência significativa nas propriedades analíticas de um sensor potenciométrico.

O propósito deste trabalho foi desenvolver um EPC com área de trabalho relativamente reduzida, economia de material, maior facilidade de compactação da pasta e principalmente do ponto de vista dos aspectos de estabilidade e reprodutibilidade de respostas nas medidas eletroquímicas, especialmente melhoria do contato elétrico. Na caracterização do EPC baseado em minicavidade de contato sólido (cavidade feita num mini tarugo de ouro onde se coloca a pasta) foram empregadas as técnicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e voltametria cíclica (VC).

Materiais e Métodos

Uma minicavidade ($\varnothing = 0,3$ mm) e cerca de 1 mm de profundidade foi feito em eletrodo de disco de ouro ($\varnothing = 0,3$ mm) soldado em tubo de vidro alcalino ($\varnothing = 6$ mm). O contato elétrico foi feito com um fio de cobre soldado no fio de ouro e colado na parte superior do tubo com resina epóxi. Antes de fazer a minicavidade, o eletrodo de ouro foi polido com lixa de granulometria até 2000 e, em seguida, submetido à dissolução eletroquímica em solução de HCl $3,6 \text{ mol L}^{-1}$, aplicando um potencial de $+1,7 \text{ V}$ [5] contra um eletrodo de disco de ouro ($\varnothing = 2$ mm). A dissolução foi efetuada até a corrente anódica diminuir para cerca de zero mA, quando a profundidade da cavidade chega ao redor de 1 mm. O potencial nos eletrodos de ouro foi aplicado pelo potenciostato-galvanostato MQPG-01 da Microquímica Equipamentos.

Eletrodo de pasta de grafite ($A_{\text{geom}} = 0,0108 \text{ cm}^2$), Ag|AgCl|KCl_(sat) e fio de platina ($A_{\text{geom}} = 5 \text{ cm}^2$) foram empregados como eletrodos de trabalho, referência e auxiliar, respectivamente. Para as medidas eletroquímicas foi usada uma célula eletroquímica convencional contendo os eletrodos e 5 mL de eletrólito de suporte (solução tampão salino - PBS).

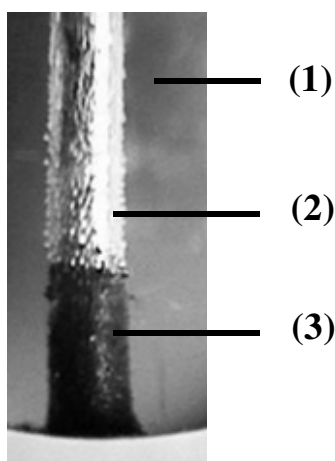


Figura 1. Vista frontal do eletrodo de pasta de carbono - minicavidade: (1) vidro, (2) fio de ouro e (3) minicavidade contendo a pasta de carbono.

A pasta de carbono foi preparada com pó de grafite e óleo mineral na proporção de 5:1 em

massa, respectivamente, e 2 mL de clorofórmio. Com a total evaporação do clorofórmio a pasta obtida pode ser empacotada na minicavidade do eletrodo de trabalho, conforme mostra a **Figura 1**. Como modificador empregou-se partículas esféricas luminescentes: $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ [8] ou recobertas com SiO_2 -aminoácido lisina.

As partículas sub-micrométricas de sílica dopadas com íon lantanídeo luminescente Európio (Eu^{3+}), sintetizadas empregando a metodologia Stöber [9], e com aminoácido lisina ancorado na superfície da esfera de sílica, foram obtidas no Laboratório de Materiais Fotônicos, Departamento de Química Inorgânica do Instituto de Química – Unesp. O compósito foi obtido homogeneizando-se 0,03 g da pasta de carbono com 0,001 g do modificador por no mínimo 20 minutos.

As medidas de VC foram realizadas num potenciostato-galvanostato MQPG-01 e controlado pela interface MQI12/8PCC da Microquímica. Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em solução tampão fosfato salino (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4 + $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4} 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em cada complexo, a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, intervalo de potencial entre $-0,10$ a $+0,55 \text{ V}$ e velocidade de varredura do potencial de 25 mV s^{-1} . As medidas voltamétricas permitiram avaliar a reação de transferência de elétrons do par redox.

As medidas EIS foram realizadas empregando um sistema da EG&G PAR 283, detector de resposta em frequência, modelo 1025, controlado pelo programa PowerSuite (Pinceton Applied Research).

Condições – medidas de impedância:

- Amplitude da onda senoidal de 10 mV (rms) sobre o valor de potencial de circuito aberto (E_{oc});
- 10 pontos/década;
- Frequência entre $200 \text{ kHz} - 10 \text{ mHz}$;
- Tempo de estabilização do sistema de 20 min (10 min I vs. t e 10 min E vs. t).

Resultados e Discussão

Figura 2 mostra os voltamogramas cíclicos, obtidos a 25 mVs^{-1} , para a pasta de carbono e com modificadores em PBS $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4. Os voltamogramas obtidos mostraram a presença dos diferentes agentes modificadores na pasta de carbono e seu efeito sobre o processo de óxido-redução $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$.

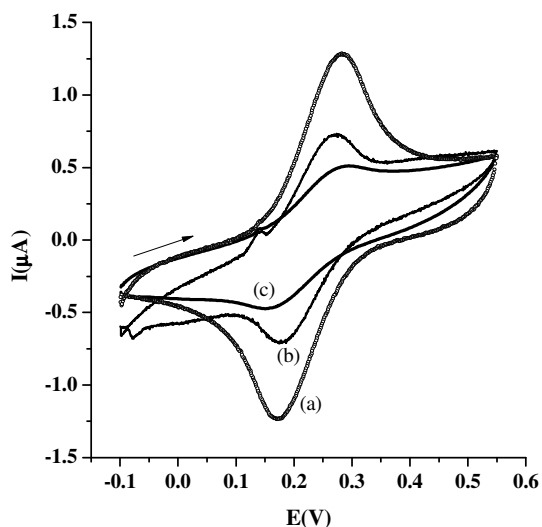


Figura 2. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono de minicavidade na presença de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ em solução tampão salino $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4 sem modificador (a) e eletrodos modificados com partículas sub-micrométricas de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ (b) e de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ recoberta com SiO_2 -aminoácido lisina (c). $A_{\text{geomET}}: 0,0108 \text{ cm}^2$; $\nu = 25 \text{ mV s}^{-1}$; eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{Sat}}$.

Figura 3 mostra os diagramas de impedância no plano complexo para a pasta de carbono sem e com os modificadores contidos na minicavidade do eletrodo de trabalho. Todas as condições estudadas mostram dois semicírculos capacitivos que devem estar relacionados com os processos de óxido-redução das diferentes espécies ativas presentes no sistema.

Um dado importante é a ausência de dispersão em frequência relativamente baixa. Também se verifica que há um bom contato elétrico. O conjunto de resultados mostra a viabilidade de uso desse sistema de eletrodos em medidas de VC e de EIS.

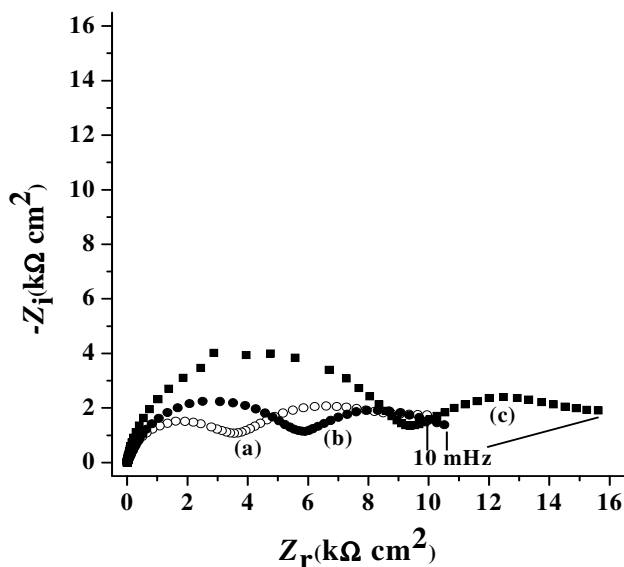


Figura 3. Espectros de impedância no plano complexo do eletrodo de pasta de carbono de minicavidade na presença de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ em solução tampão salino $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4 sem modificador (a) e eletrodos modificados com partículas sub-micrométricas de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ (b) e de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ recoberta com SiO_2 -aminoácido lisina (c). $A_{\text{geomET}}: 0,0108 \text{ cm}^2$, eletrodo de referência: $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{Sat}}$

Conclusões

A dissolução eletroquímica do fio ouro em solução de HCl foi suficiente para a obtenção do eletrodo de minicavidade de contato sólido. As técnicas de voltametria cíclica e especialmente de espectroscopia de impedância eletroquímica permitiram uma boa avaliação do eletrodo de minicavidade contendo pasta de carbono sem modificador e na presença de partículas sub-micrométricas de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} \text{ 2\%})$ e de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} \text{ 2\%})$ recoberta com SiO_2 -aminoácido lisina. As técnicas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica foram sensíveis para detectar a influência das modificações da pasta na resposta eletroquímica do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/-4}$.

O EPC de minicavidade, como ferramenta de trabalho em estudos eletroquímicos, mostrou-se viável para aplicação no estudo de vários sistemas que podem ser utilizados como modificadores da pasta de carbono.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CAPES e CNPq pelo suporte financeiro dado ao projeto envolvendo marcadores luminescentes em Biotecnologia – Nanopartículas multifuncionais (Edital MEC/CAPES-MCT/CNPq/FINEP Edital nº 34/2007, CNPq- Proc. 300728/2007-7).

Referências

- [1] Kuwana, T.; French, W. G.; *Anal. Chem.* **1964**, *36*, 241.
- [2] Ardakani, M. M.; Talebi, A.; Naeimi, H.; Nejati Barzoky, M.; Taghavinia, N.; *J Solid State Electrochem.* **2009**, *13*, 1433.
- [3] Vieira, I. C.; Lupetti, K. O.; Fatibello-Filho, O.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 39.
- [4] Matuszewski, W.; Trojanowicz, M.; *Analyst* **1988**, *113*, 735.
- [5] Csoka, B.; Mekhalif, Z.; *Electrochim. Acta* **2009**, *54*, 3225.
- [6] Sundfors, F.; Bereczki, R.; Bobacka, J.; Tóth, K.; Ivaska, A.; Gyurcsányi, R. E.; *Electroanalysis* **2006**, *18*, 1372.
- [7] Woo, D-H.; Kang, H; Park, S-M, *Anal. Chem.*, 2003, *75*, 6732.
- [8] Caiut, J. M. A.; Bazin, L.; Mauricot, R.; Dexpert, H.; Ribeiro, S. J. L.; Dexpert-Ghys, J.; *J. Non-Cryst. Sol.* **2008**, *354*, 4860.
- [9] Stöber, W.; Fink, A.; Bohn, E.; *J. Coll. Interf. Science.* **1968**, *26*, 62.