

Eclética Química

Print version ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002

<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200017>

Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)₅NO] em eletrodo de pasta de grafite

Electrochemical study of Fe[Fe(CN)₅NO] in graphite paste electrode

Devaney Ribeiro do Carmo; Ricardo Moutinho da Silva; Nelson Ramos Stradiotto

Departamento de Química Analítica - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP
- Brasil

RESUMO

Nitroprussiato de ferro (FeNP) foi sintetizado e caracterizado por Infravermelho e absorção atômica. FeNP foi incorporado em eletrodo de pasta de grafite empregando-se como técnica de estudo a voltametria cíclica. O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite contendo FeNP apresenta dois processos eletródicos com potencial médio (E_m) de $(E_m)_1 = 0,24$ V e $(E_m)_2 = 0,85$ V (KCl =1,0M; $v = 20$ mV.s⁻¹ vs ECS) atribuídos aos pares redox (Fe^{II}/Fe^{III}) e Fe^{II}(CN)₅NO/ Fe^{III}(CN)₅NO, respectivamente. A intensidade de corrente dos pares redox aumenta, linearmente com a velocidade de varredura indicando um controle de adsorção. O eletrodo de pasta de grafite modificada com FeNP apresenta estabilidade por vários dias. O estudo eletroquímico do eletrodo de pasta de grafite modificada com FeNP foi examinado em várias soluções de eletrólitos suporte sendo que a natureza do cátion afetam a intensidade de corrente e os potenciais dos pares redox ,deslocando $(E_m)_1$ para potenciais mais positivos na sequência: K⁺ >Na⁺>Li⁺ enquanto que a natureza do anion (Cl⁻, NO₃⁻,SO₄⁻) não afeta os pares redox. Os voltamogramas obtidos em diferentes concentrações de KCl (0,05 - 2,5 M)exibem deslocamentos do $(E_m)_1$ para potencial de valores mais positivos. Este deslocamento é linear com a variação da concentração do eletrólito suporte. A inclinação da reta é de 66 mV por década de concentração indicando a ocorrência de um

processo quase nernstiano. O potencial médio permanece praticamente constante em pH entre os valores de 3,0 e 8,0. Um outro processo eletródico com $(E_m)_3 = 0,47$ V ocorre em $\text{pH} < 3$, sendo este atribuído a formação de novas espécies intermediárias.

Palavras-chave: Nitroprussiato de ferro, Voltametria cíclica, eletrodo de pasta de grafite

ABSTRACT

Iron nitroprusside (FeNP) was synthesized and characterized by IR and atomic absorption. The FeNP was incorporated into a carbon paste electrode and the electrochemical studies were performed with cyclic voltammetry. The cyclic voltammogram of FeNP into carbon paste exhibit two redox couple with following midpoint potentials (E_m); $(E_m)_1 = 0.24$ V and $(E_m)_2 = 0.85$ V vs SCE (KCl = 1.0M; $v = 20$ mV.s⁻¹) assigned to the Fe^(II)/Fe^(III) and Fe^(II)(CN)₅NO / Fe^(III)(CN)₅NO respectively. At sweep rates between 10 and 100 mV.s⁻¹ the peaks currents intensity increase linearly with sweep rate. The FeNP incorporated into a graphite paste electrode is very stable for several days. The electrochemical behavior of the FeNP was examined in solution of various supporting electrolytes. For two processes the nature of the cation affect the E_m as current intensity, shifting the E_m for more positive potentials, in following order : Li⁺>K⁺>Na⁺. The nature of the anion (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ did not affect both redox couples. The voltammograms obtained with different KCl concentrations (0.05 – 2.5M) exhibit a shift in the $(E_m)_1$ to more positive potentials, this change is linear with the supporting electrolyte concentrations change. The slope of the straight line is 66 mV for decade of the potassium concentration, which indicate a sub – nernstian process. It was verified that the mid-point potential (E_m) remained practically constant at pH between 8 and 3. However, a new process with $(E_m)_3$ (0,47 V) appears at $\text{pH} < 3$ and was ascribed to formation of intermediary species.

Keywords: Iron nitroprusside; cyclic voltammetry; graphite paste electrode

Introdução

Os complexos nitroprussiatos de metais de transição, a exemplo dos hexacianometalatos são conhecidos há mais de um século, a presença de diferentes estados de oxidação ocasiona fenômenos que podem ser estudados por várias técnicas espectroscópicas e eletroquímicas^(1,4,6,17).

O desenvolvimento de aplicações eletroanalíticas de eletrodos modificados, continua sendo uma área em grande desenvolvimento, na determinação de analitos orgânicos e inorgânicos⁽⁵⁻¹⁶⁾. Os modificadores imobilizados na superfície eletródica tem sido normalmente empregados para duas finalidades; preconcentração ou eletrocatalise^(7,13,19). As propriedades dos eletrodos modificados

dependem da formação e das características do filme formado na superfície do eletrodo. Particularmente, filmes de nitroprussiato de metais de transição (Cu(II), Ni(II), Co(II)) são de difíceis preparação, o que explica o pequeno número de comunicações existente na literatura. Muitos dos problemas surgem da pequena estabilidade eletroquímica e principalmente da falta de reprodutibilidade, sendo este último assunto de grandes controvérsias⁽⁸⁾. Como alternativa, este trabalho sugere a exploração do complexo insolúvel, nitroprussiato de ferro empregando eletrodo de pasta de grafite, pelo fato de apresentar uma maior reprodutibilidade, sem alterar algumas das propriedades electrocatalíticas desta interessante classe de compostos.

Materiais e métodos

Todos reagentes utilizados foram de pureza analítica (p.a Merk), sendo a água deionizada através do modelo Milli-Q Gradiente da Millipore. As soluções foram desaeradas com nitrogênio durante 10 minutos antes da realização das medidas. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em soluções de sais de metais alcalinos na velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹. As medidas voltamétricas foram precedidas por um condicionamento do eletrodo entre -0,8 e 1,1V vs ECS durante vários ciclos até atingir a estabilidade requerida.

O complexo formado FeNP foi sintetizado segundo o método de Inoue⁽⁶⁾ onde concentrações equimolares (0.05M) de Fe(NH₃)₂(SO₄)₂ e Na₂[Fe(CN)₅NO] em pH 3 (ajustado com H₂SO₄ 1,0 M) reagiram em atmosfera de nitrogênio e ao abrigo da luz, durante 5 horas. O precipitado obtido apresentou uma coloração rosa e foi filtrado em funil de placa sinterizada, lavado com água deionizada até que não foi detectado sulfato na água de filtragem e depois seco com etanol.

A quantificação de Fe foi feita por espectroscopia de absorção atômica empregando-se um espectrômetro Perkin Elmer, modelo 300.

A caracterização do complexo na região do infravermelho foi feita em pastilha de KBr empregando um espectrofotômetro Infravermelho Nicolet 730 SX-FT, entre 4000 e 400 cm⁻¹.

Para as medidas de voltametria cíclica empregou-se um potenciostato /galvanostato da Auto Lab (PGSTAT 30-Eco Chemie). O sistema eletroquímico empregado foi constituído de 3 eletrodos : o eletrodo auxiliar de platina, o eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho de pasta de grafite. O eletrodo de trabalho consiste simplesmente de um tubo de vidro de 15 cm de comprimento e diâmetro interno de 0,30 cm e diâmetro externo de 0,5 cm sendo cavidade interna conectada por um fio de cobre para estabelecer contato elétrico. Empacota-se cerca de 5 cm da cavidade interna do tubo com uma mistura composta de grafite e nujol puro. A pasta de grafite modificada com FeNP foi preparada misturando-se grafite com o FeNP na proporção de 1:10 e nujol.

Resultados e discussões

Caracterização do sólido FeNP

O teor de Fe no sólido formado foi determinado por absorção atômica sendo obtido o valor de

(36,0%), calculado (36,3%).

O sólido foi caracterizado por espectroscopia na região do infravermelho. O infravermelho de FeNP apresentou os seguintes modos vibracionais CN_{str} (2182 cm^{-1}) ; NO_{str} (1945 cm^{-1}) e $\text{Fe-NO}_{\text{bend}}$ (647 cm^{-1}) os quais estão em concordância com os resultados encontrados na literatura⁽⁶⁾.

Comportamento eletroquímico

Os eletrodos de pasta de grafite modificada FeNP, foram estudados utilizando a técnica de voltametria cíclica. O voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com FeNP, conforme ilustra a [Figura 1](#), apresenta um conjunto de dois pares redox com potencial médio (E_m) situados o primeiro a 0,24V e o segundo a 0,85V (1,0 M KCl vs ECS) atribuídos a $\text{Fe}^{(\text{II})}/\text{Fe}^{(\text{III})}$ e $\text{Fe}^{(\text{II})}(\text{CN})_5\text{NO} / \text{Fe}^{(\text{III})}(\text{CN})_5\text{NO}$, respectivamente.

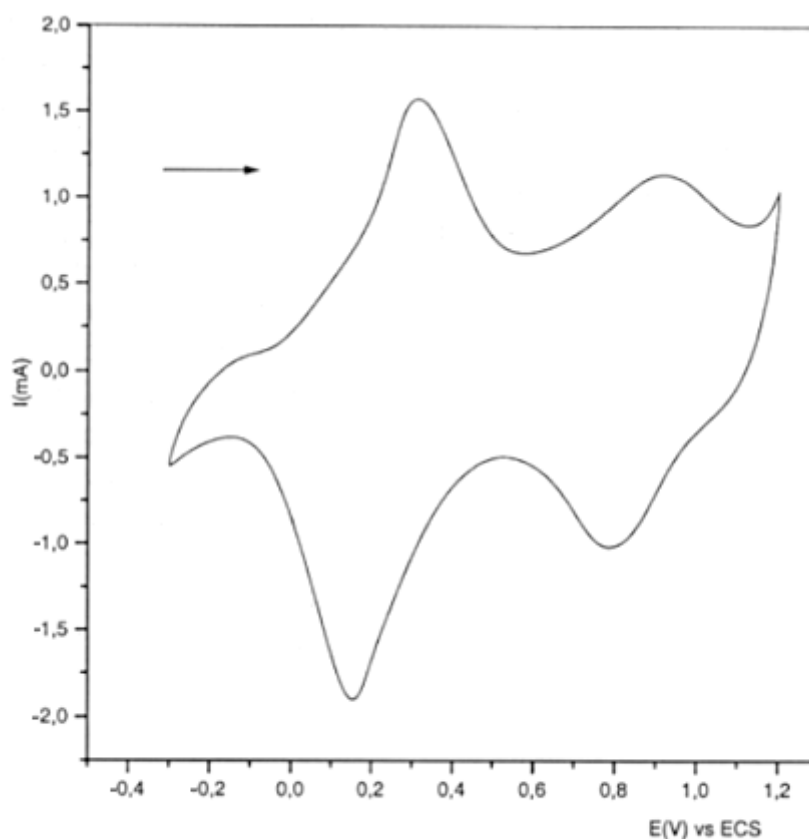
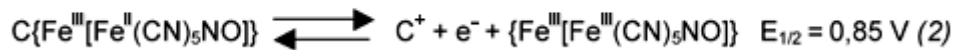
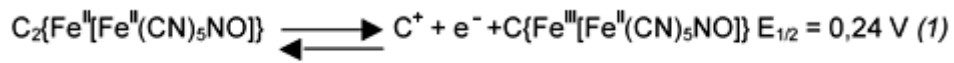


FIGURA 1 – Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com FeNP (KCl 1,0; $v = 20 \text{ V.s}^{-1}$).

O comportamento do eletrodo de pasta de grafite com FeNP, por analogia ao estudo com azul da prússia⁽¹¹⁾, pode ser expresso pelas equações 1 e 2



onde C : Li⁺, Na⁺, K⁺

Os voltamogramas cíclicos de pasta de grafite com FeNP obtido em diferentes velocidades de varredura são ilustrados pela [Figura 2](#). Para ambos processos encontrou-se uma dependência linear entre a corrente do pico anódico com a velocidade de varredura, o que caracteriza um processo adsortivo.⁽²⁾

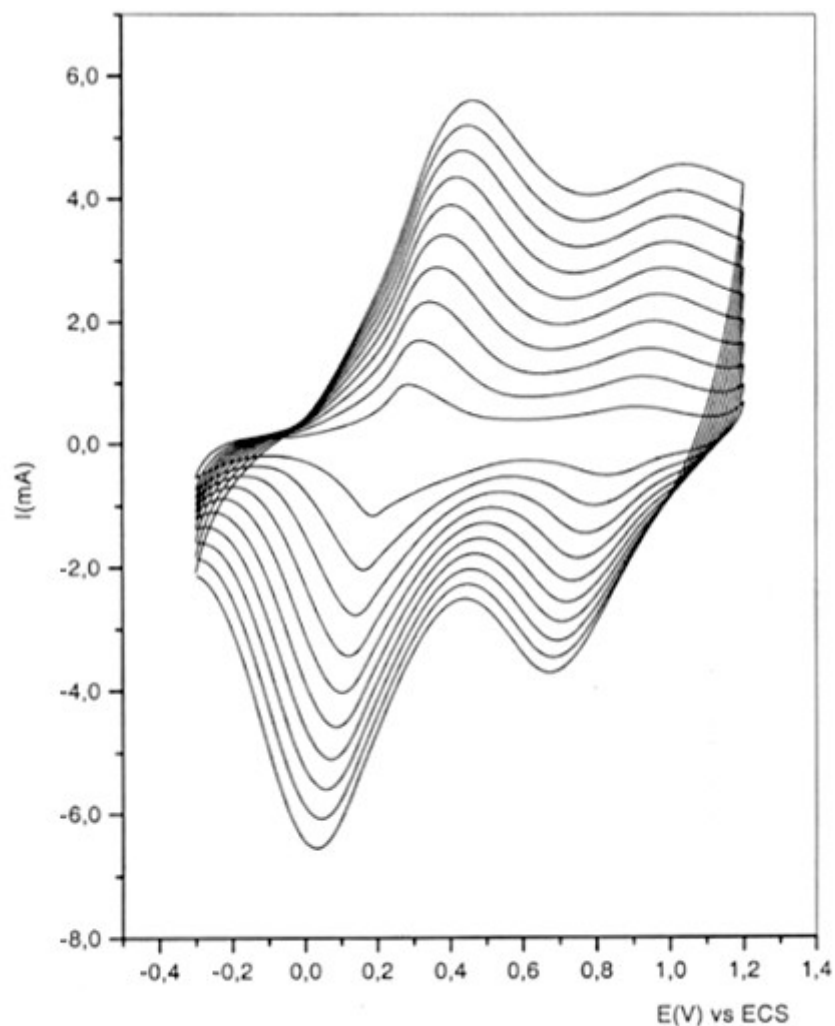


FIGURA 2 – Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com FeNP em KCl 1,0 M a diferentes velocidades (10-100 mV.s⁻¹).

O voltamograma cíclico de pasta de grafite modificada com FeNP apresentou uma boa estabilidade eletroquímica. Durante sucessivas ciclagens a corrente anódica e catódica permanecem constantes. O eletrodo modificado com FeNP após 38 dias mergulhado no eletrólito (KCl 1,0M) apresenta uma pequena diminuição da corrente anódica e catódica (~ 9%) .

Efeito dos cátions e ânions

Conforme ilustra a [Figura 3](#), nos estudos realizados com diferentes cátions observou-se que, não só a intensidade de corrente como também o potencial médio dos pares redox dos dois processos ($E_{1/2}^1$ e $E_{1/2}^2$) são sensíveis a natureza dos cátions, sendo que estes são deslocados para regiões mais anódicas na seguinte sequência: $\text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$.

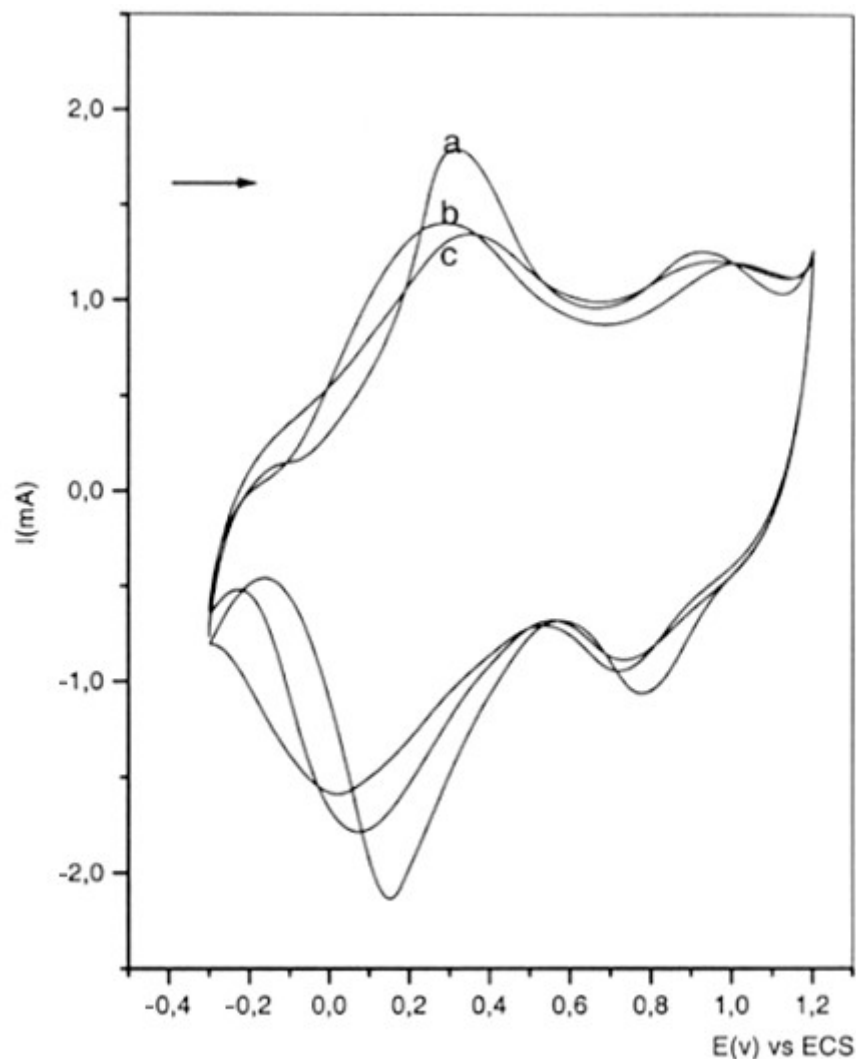


FIGURA 3 – Efeito dos diferentes cátions na resposta eletroquímica da pasta de grafite contendo FeNP: a) KCl; b) NaCl; c) LiCl (1,0 M; $v = 20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$).

Os voltamogramas cíclicos de pasta de grafite modificado com FeNP registrados em presença de diferentes ânions, indicou que os dois processos não são fortemente influenciados pela natureza do ânion (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}).

Conforme a equação 1 o (E_m^1) depende não só da concentração mas também da afinidade que o cátion tem pelo FeNP. Assim a permeabilidade depende do tamanho do diâmetro do cátion hidratado e isto vai ter consequência no formato e reprodutibilidade dos voltamogramas cíclicos. Portanto não só o tamanho da cavidade, mas também o raio do cátion hidratado presente em solução

é que deve governar a seletividade do processo redox.

A [Tabela 1](#) reúne o potencial médio dos respectivos raios dos cátions hidratados estudados. Sabe-se que os compostos azul da prússia e análogos exibem estruturas que apresentam cavidade zeolítica, ou seja, canais que permitem a inserção de pequenas moléculas e íons e se comportam portanto como zeólitas. Como o ion K^+ apresenta um raio hidratado menor este poderá sair e entrar da cavidade com maior facilidade que o íon Li^+ , isto porque o raio hidratado do ion Li^+ é maior que a cavidade zeolítica, estimada em $0,32 \text{ nm}^{(3)}$, dificultando-se assim a difusão para dentro da cavidade zeolítica, não apresentando boa resposta eletroquímica. O tamanho das cavidades zeolíticas^(10,14) é dependente dos diversos processos de síntese e natureza do composto.

Tabela 1 – Relação do diâmetro médio do ion hidratado com os potenciais médios de FeNP

Eletrólito	Diâmetro do ion hidratado (nm) *	$(E_m)_1$ (V)
KCl	0,24	0,24
NaCl	0,36	0,18
LiCl	0,42	0,16

* Ref³

Eletrólito 1,0 M ; T = 25°C ; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$

$E_m = \text{potencial médio } (E_p_a + E_p_c) / 2$

Influência da concentração

Estudaram-se as performances voltamétricas de FeNP (10% em modificador/ grafite) em diferentes concentrações de eletrólito suporte. A [Figura 4](#) ilustra os efeitos das diferentes concentrações de KCl. Para concentrações de KCl inferiores a 0,05 M não se observa corrente faradaica, conforme ilustra o voltamograma da [Figura 4c](#)

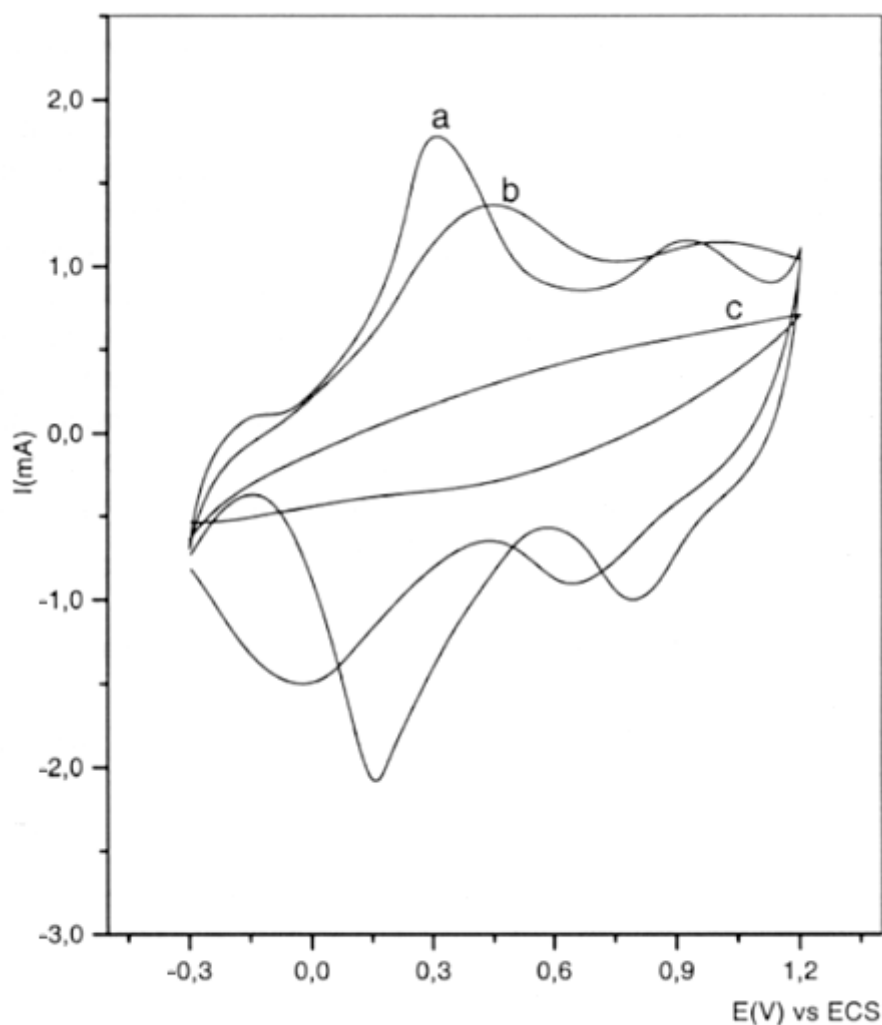


FIGURA 4 – Voltamogramas cíclicos de pasta de grafite modificada com FeNP em diferentes concentrações: a) 1,0, b) 0,1 e c) 0,01 M (KCl; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

Percebe-se que os voltamogramas obtidos em diferentes concentrações do mesmo eletrólito suporte mostram um deslocamento do potencial anódico dos dois pares $(E_a)_1$ e $(E_a)_2$ para regiões mais anódicas na medida em que se aumenta a concentração do eletrólito.

Este dado revela a participação do ion K^+ nos dois processos redox. Assim como ilustrado na [Figura 5](#), os valores de E_m deslocam-se linearmente para potenciais mais positivos quando se varia a concentração de K^+ de 0,05 a 2,5 M. Para o eletrodo de pasta de grafite modificada com FeNP a inclinação desta reta é de 66 mV por década de concentração de íons potássio indicando, um processo quase nernstiano.

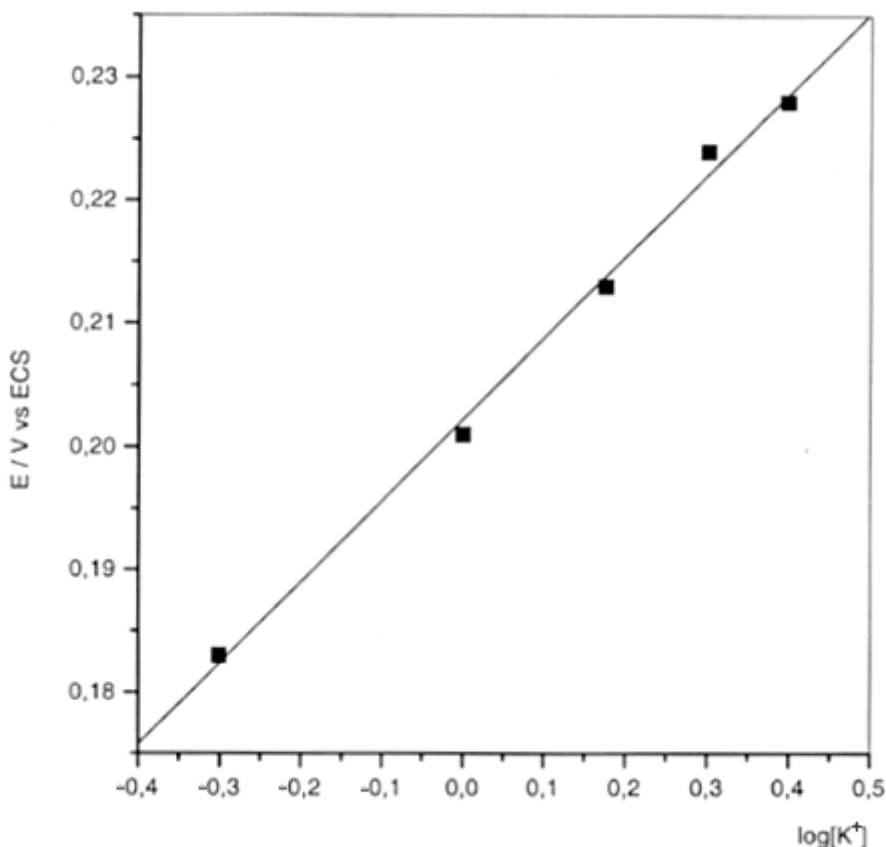
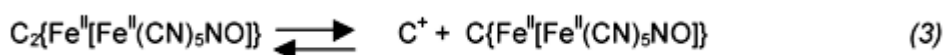


FIGURA 5 – Potencial médio ($E_{1/2}$) da pasta de grafite modificada com FeNP em função da concentração de K^+ ; $v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$.

A resposta quase nernstiana verificada para concentração de K^+ (Figura 5), indica a participação de K^+ no processo redox, segundo a equação 1. A dependência do potencial médio (E_m) com a concentração do eletrólito, pode ser explicada pelo equilíbrio existente entre o cátion e o FeNP, o qual pode ser descrito pela equação 3⁽¹⁵⁾



Assumindo que o processo que ocorre seja aquele descrito pelas equações (1 e 2) e de acordo com Nernst.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]\}}{C \text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]} \quad (4)$$

De acordo com a eq (1) a concentração das espécies $C_2 \{\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]\}$ diminui com o aumento da concentração do eletrólito suporte desde que a concentração do nitropussiato é mantida constante, então o potencial é deslocado para valores de potenciais mais positivos, como previsto pela equação 4.

A constante de equilíbrio K pode ser expressa como

$$K = \frac{\{\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]\} [C^+]}{C_2 \{\text{Fe}^{\text{II}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_5\text{NO}]\}} \quad (5)$$

rearranjando

$$\{Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_5NO]\} = K.C_2 \{Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_5NO]\} / [C^+] \quad (6)$$

$$E = E^\circ + RT/nF \ln \{Fe^{III}[Fe^{III}(CN)_5NO]\} [C^+] / C_2 \{Fe^{II}[Fe^{II}(CN)_5NO]\} \quad (7)$$

Desde que as quantidades das espécie reduzidas e oxidadas no potencial médio são as mesmas a equação acima pode ser reescrita da seguinte maneira :

$$E_m = E^\circ + 0,059 \log([C^+]/K) \quad (8)$$

$$E_{1/2} = E^\circ_s + 0.059 \log [C^+] \quad (9)$$

onde

$$E^\circ_{(s)} = E^\circ - 0,059 \log K \quad (10)$$

Assim para um processo de 1 elétron a eq 8 mostra que o E_m é dependente não só da concentração de C como também da afinidade que este cátion tem pelo FeNP.

Pode-se concluir que a resposta eletroquímica de FeNP, depende da característica do FeNP, da constante de equilíbrio e da concentração do eletrólito. Este comportamento é similar aquele encontrado na literatura^(9,18,12) para alguns hexacianometalatos de transição.

Influência da concentração hidrogeniônica

Com a variação da concentração hidrogeniônica (pH 8,0 a 3,0), os dois processos redox $(E_m)_1$ e $(E_m)_2$ permanecem quase que inalterados, no entanto a partir de valores menores que pH 3,0 surge um novo processo com $(E_m)_3 = 0,47$ V Por analogia ao azul da prússia⁽²⁰⁾ a existência deste novo pico é possivelmente devido, a presença de alta concentração de H^+ a qual, governa a eletroatividade de uma ou mais formas de espécies intermediárias.

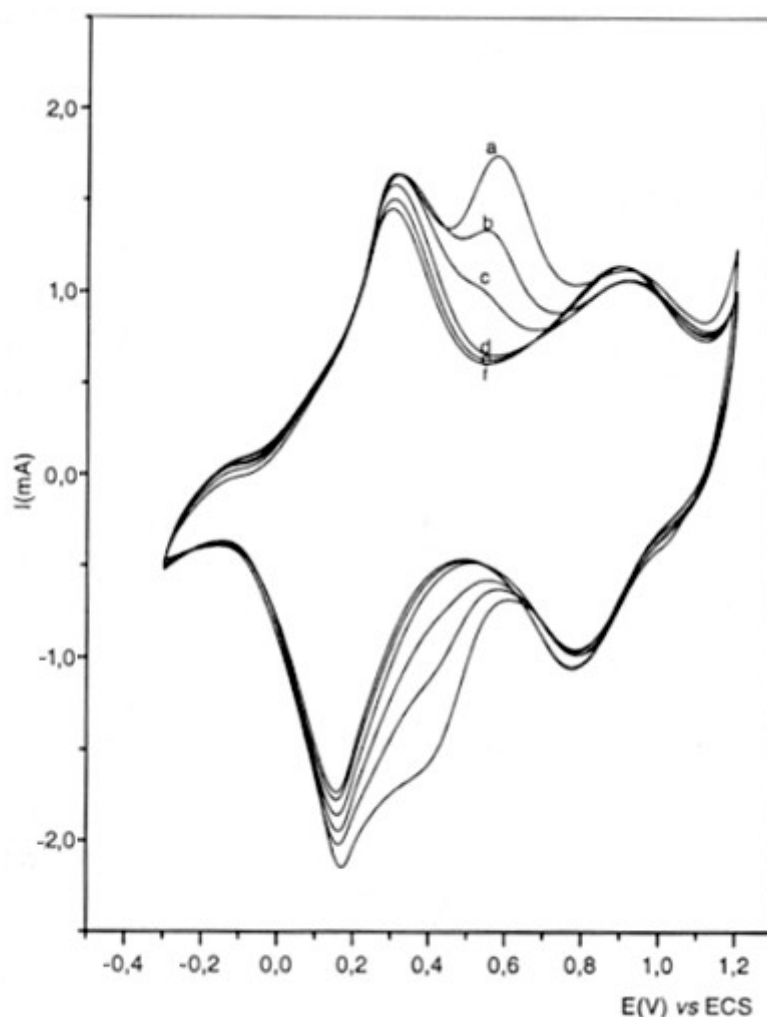


FIGURA 6 - Voltamograma cíclico de pasta de grafite modificada com FeNP em diferentes valores: a) 1,0, b) 1,5, c) 2,0, d) 2,5, e) 3,5, f) 8,0 ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).

Conclusões

O comportamento eletroquímico de FeNP em pasta de grafite, apresentou dois pares redox distintos. O primeiro par redox apresenta sensibilidade não só a natureza dos cátions (Li^+ , Na^+ , K^+) como também a concentração. A natureza dos ânions não influencia no comportamento eletroquímico do FeNP. A dependência linear entre a corrente e a velocidade de varredura sugere um processo adsorptivo. A corrente anódica e catódica da pasta de grafite modificada com FeNP decaem somente 9% após 38 dias. Estas características aliadas a boa resposta voltamétrica, torna-o promissor para aplicação em eletrocatalise. Estudos direcionados a eletrocatalise estão sendo realizados.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Fundação de Apoio à Pesquisa do Estado de São Paulo (Fapesp) o apoio financeiro e ao Prof. Dr. Antônio Eduardo Mauro pelas análises de espectroscopia na região do infravermelho.

Referências bibliográficas

- 1 AYERS, J. B; WAGGONER, W.H. Synthesis and properties of a series of pentacyanoferrates. *J. Inorg.Nucl.Chem*, v.31, p.2045-2051, 1969. [[Links](#)]
- 2 BARD, A.J; FAULKNER, L.R. *Electrochemical methods*. New York: Wiley, 1980. [[Links](#)]
- 3 ENGEL, D ; GRABNER, E.W. Copper hexacyanoferrate – modified glassy carbon: A novel type of potassium-selective electrode.*Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, v.89, p.982-986, 1985. [[Links](#)]
- 4 GAO, Z. Electrochemical study of copper- heptacyanonitrosylferrate film modified electrodes: preparation and applications. *J. Electroanal. Chem.*, v.358, p.161-176, 1993.
- 5 GAO, Z.; Zi, M; ZANG, Y.; WANG, G; ZHAO, Z. Electrochemical sensor of nitrite based on an inorganic film modified glassy carbon electrode. *Mikrochim. Acta*, v.111, 63-70, 1993. [[Links](#)]
- 6 INOUE, H; IWASE, H; YANAGISAWA, S. Bonding nature of coordination polymers, $M^{II}[Fe(CN)_5NO].2H_2O$. *Inorg. Chim. Acta*, v.7, p.259-263, 1972. [[Links](#)]
- 7 GORTON, L Chemically modified electrodes for the electrocatalytic oxidation of nicotinamide coenzymes. *J. Chem. Soc. Farad.Trans.1*, v.82, p.1245-1258, 1986. [[Links](#)]
- 8 IVANOV, V.D; KAPLUN, M.M. Electrochemical behavior of the platinum electrode modified with copper(II) nitroprusside. *Rus. J. Electrochem.*, v.14, p.559-567, 1998. [[Links](#)]
- 9 ITAYA, K; UCHIDA, I; NEFF, V.D. Electrochemistry of polynuclear transition – metal cyanides prussiam blue and its analogs. *Acc. Chem. Res.*, v.19, p.162-168, 1986. [[Links](#)]
- 10 JAYALAKSHMI, M; GOMATHI, H; PRABHAKARA RAO , G. Solvent and cationic effects as probes for investigating surface PB films. *Bull. Electrochem.*, v.12, p.490-495 1996. [[Links](#)]
- 11 JAYALAKSHMI, M; GOMATHI, H; PRABHAKARA RAO , G. Investigations on the electrochemical behaviour of prussiamn blue films in acetonitrile. *Solar Energy Mat. Solar Cells*, v.45, p.201-204, 1997. [[Links](#)]
- 12 JOSEPH J; GOMATHI, H; PRABHAKARA RAO , G . Modification of carbon electrodes with zinc hexacyanoferrate. *J. Electroanal. Chem.*, v.431, p.231-235, 1997. [[Links](#)]
- 13 KALCHER, K; Chemical modified carbon paste electrodes in voltammetric *Electroanal.*, v.2, p.419-433, 1990. [[Links](#)]
- 14 KARLIN, K.D. *Progress in inorganic chemistry*. New York: John Wiley Sons, v.45, p.342-907,1998. [[Links](#)]
- 15 KUBOTA, L.; GUSHIKEM, Y. Cyclic voltammetry studies of cooper and nickel hexacyanoferrate immobilized on a silica gel surface with titanium (IV) oxide. *J. Electroanal. Chem.*, v.362, p.211-225,1993. [[Links](#)]
- 16 POURNAGHI-AZAR, M.H; RAZMI-NERBIN, H. Electrocatalytic characteristics of ascorbic acid oxidation at nickel pentacyanonitrosylferrate films *J. Electroanal. Chem.*, v.398, p.23-35, 1995. [[Links](#)]
- 17 REGUERA, E; DAGO, A; GOMEZ, A; BERTRÁN, J.F. Structural changes in insoluble metal

nitroprusside on ageing. *Polyhedron*, v.15, p.3139-3145, 1996. [[Links](#)]

18 SIPERCO, L.M., KUWANA, T. Electrochemical and spectroscopic studies of metal hexacyanometalate films. *J. Electrochem. Soc.*, v.130, p.396-402, 1983. [[Links](#)]

19 WANG, J. Modified electrodes for electrochemical sensors. *Electroanal.*, v.3, p.255-259, 1991. [[Links](#)]

20 ZAKHARCHUK, N F; MEYER, B; HENNING, H; SCHOLZ F; JAWORKSI, A ,STOJECK, Z. A comparative study of prussiam blue- modified graphite paste electrodes and solid graphite electrodes with mechanically immobilized prussiam blue. *J. Electroanal. Chem.*, v.398, p.23-35, 1995. [[Links](#)]

Recebido em 15.01.2002

Aceito em 20.02.2002