

ELETRODO DE PASTA DE CARBONO EM MINICAVIDADE DE CONTATO SÓLIDO

Antonio Ap. Pupim Ferreira*, **Sidney José Lima Ribeiro**, **Cecílio Sadao Fugivara**, **José Maurício Almeida Caiut**, **Vagner Sargentelli**, **Assis Vicente Benedetti**

UNESP - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, Campus de Araraquara. CP 355, 14801-970, Araraquara, SP, Brasil.

*e-mail: antoniopupim@yahoo.com.br

Resumo:

Este trabalho descreve a preparação de eletrodo de pasta de carbono (EPC) em minicavidade de contato sólido e sua avaliação quando a pasta de carbono contém ou não partículas sub-micrométricas de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ e $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)\text{-lisina}$. Nestes estudos, medidas de voltametria cíclica e impedância eletroquímica foram realizadas em PBS ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 7,4) contendo as espécies redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Os resultados de impedância foram interpretados baseados na reação de transferência de carga envolvendo as espécies $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ e/ou oxigênio em frequências mais altas e, difusão das espécies eletroativas e características da pasta de carbono a baixas frequências. EPC-minicavidade é apropriado para eletroanálises usando pasta de carbono modificada.

Palavras-Chaves: eletrodo de pasta de carbono; eletrodo de minicavidade; métodos eletroquímicos

INTRODUÇÃO

Eletrodos de microcavidade de contato sólido foram desenvolvidos como uma alternativa aos microsensores íon-seletivos baseados em micropipetas que são frágeis e frequentemente se rompem durante o manuseio [1-3]. Por outro lado, eletrodos de pasta de carbono (EPC) têm sido empregados frequentemente nos mais diversos campos de análise eletroquímica [4-9] dada a facilidade de sua preparação, a versatilidade na modificação química da pasta e sua rápida renovação. As propriedades dos eletrodos de microcavidade de contato sólido podem ser somadas as dos eletrodos de pasta de carbono preenchendo-se a micro ou minicavidade com a pasta de carbono contendo ou não modificadores.

Os eletrodos de microcavidade têm estrutura robusta, são de fácil preparação e elevada durabilidade. Além disso, esses eletrodos apresentam todas as vantagens dos microeletrodos: seu reduzido tamanho permite seu uso em sistemas que os eletrodos de tamanho convencional não acessam; o estado estacionário, a potencial constante, pode ser alcançado sem que haja transporte por difusão-convecção; e os efeitos de polarização ôhmica são minimizados permitindo utilizar baixas concentrações de eletrólito de suporte [2].

A preparação de eletrodos por meio de microcavidades tem sido relatada pela literatura [1,2,10]. 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 CaCl_2 a 60% 4% de HCl [1]. 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 [1] verificaram que eletrodos com diâmetro de 25 μm e cavidades entre 10 a 35 μm não apresentam influencia significativa nas propriedades analíticas de um sensor potenciométrico.

O primeiro eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi desenvolvido por Adams com o objetivo de atingir potenciais mais positivos, o que não podia ser alcançado com o eletrodo gotejador de mercúrio devido à sua oxidação [11]. Os trabalhos iniciais de Adams visaram caracterizar os EPC empregando técnicas eletroquímicas básicas [12]. A determinação de ouro e prata por Adams ocorreu pela primeira vez em 1963 utilizando a voltametria de dissolução anódica e EPC [13].

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 EPC foi realizado por Kuwana *et al.* [14,15] a partir de 1964. Estes estudos abriram novas perspectivas de utilização de substâncias eletroquimicamente ativas como modificadores.

Eletrodos de pasta de carbono com modificadores, tais como, nanopartículas [6], ácidos húmicos [17], materiais biológicos [18,19], TTF (tetratiofulvaleno) e seus sais de haletos [20], óxidos metálicos [21], minerais [22,23], ferroceno [24] e outros, têm sido extensivamente utilizados em análises eletroquímicas.

Os EPC devem apresentar baixa solubilidade no meio de trabalho, alta pureza química dos reagentes empregados na preparação da pasta, baixa adsorção de impurezas eletroativas e apresentar uma distribuição granulométrica uniforme. A otimização dos processos de preparação

destas pastas é extremamente importante, uma vez que as pastas de carbono contendo modificadores com materiais inorgânicos podem apresentar alguns problemas, tais como, dificuldade de obtenção de uma pasta consistente com propriedades condutoras e incorporação das espécies em estudo, fatores relacionados com a estabilidade e reprodutibilidade [25,26].

Além das vantagens citadas inicialmente, o uso de micro ou minicavidade de eletrodo sólido preenchida com pasta de carbono, convém mencionar que o eletrodo de pasta de carbono de tamanho convencional dificulta a compactação da pasta, que pode não ser suficiente para promover uma adequada transferência de elétrons na superfície do eletrodo.

O propósito deste trabalho foi desenvolver um eletrodo de minicavidade de contato sólido preenchida com de pasta de carbono com área de trabalho relativamente reduzida para se ter uma economia de material, maior facilidade de compactação da pasta e principalmente apresentar estabilidade e reprodutibilidade de respostas nas medidas eletroquímicas, especialmente a 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 voltametria cíclica (VC) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Esses eletrodos foram também modificados com partículas sub-micrométricas luminescentes: $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ ou recobertas com SiO_2 -aminoácido lisina com o objetivo de verificar a presença da lisina na superfície, uma vez que essa pode ser a base para a incorporação de outras moléculas biológicas.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

Foram utilizados tarugos de grafite (Alfa Aesar, Lote nº. K16I27), óleo mineral (Sigma-Aldrich) e clorofórmio (Sigma-Aldrich) para preparar a pasta de carbono. Ferricianeto de potássio, $K_3Fe(CN)_6$, e ferrocianeto de potássio, $K_4Fe(CN)_6$, ambos adquiridos da Sigma-Aldrich (99,9 e 99% puros, respectivamente) foram empregados nas medidas de voltametria cíclica e EIS. Para todas as medidas eletroquímicas foi usada solução tampão fosfato salino (PBS) 0,1 mol L^{-1} , pH 7,4, como eletrólito de suporte. As partículas sub-micrométricas de sílica dopadas com íon lantanídeo luminescente Európio (Eu^{3+}), sintetizadas empregando a metodologia Stöber [27], 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.

Todas as soluções foram preparadas usando água deionizada ($\rho = 18,2 M\Omega cm$), fornecida pelo sistema Milli-Q (Millipore Inc. USA).

Equipamentos

As medidas de voltametria cíclica e dissolução do ouro para obtenção da minicavidade foram realizadas num potenciostato-galvanostato MQPG-01, controlado pela interface MQI12/8PCC da Microquímica instalada em um microcomputador.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizadas no modo potenciostático, empregando um sistema da EG&G PAR, que consiste de um potenciostato modelo 283, um detector de resposta em frequência, modelo 1025, controlado pelo programa PowerSuite (Pinceton Applied Research). Todas as medidas foram realizadas dentro de uma gaiola de Faraday conectada a um terra real; o tempo de estabilização do potencial de circuito aberto foi controlado pelo programa M352 da Princeton Applied Research.

A presença de contaminantes no pó de grafite foi analisada empregando espectrometria vibracional na região do infravermelho. Os espectros na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR, da Perkin Elmer – modelo Spectrum 2000, na região de 4000 e 400 cm^{-1} , utilizando-se pastilha de KBr na proporção de 1/100 (m/m) e resolução de 2 cm^{-1} .

A visualização da pasta de carbono inserida na cavidade do eletrodo de trabalho e com contato com a superfície de ouro foi obtida empregando um estereomicroscópio binocular, modelo Q734ZT, marca Quimis, ampliação de 40 \times e contendo uma câmera fotográfica acoplada, modelo SDC-312, marca Quimis.

Preparação do eletrodo de pasta de carbono

Uma minicavidade ($\varnothing = 0,3$ mm) e cerca de 1 mm de profundidade foi feita 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 mol L^{-1} , aplicando um potencial de +1,7 V [10] 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.

Os tarugos de grafite foram fixados em uma placa de torno de alta rotação e desbastados com uma haste pontiaguda de aço e o pó de grafite obtido foi triturado manualmente em almofariz de ágata. A classificação granulométrica foi realizada a seco por meio de uma peneira de aço inoxidável, marca Granutest, de 170 malhas, série Tyler (170 meshes, abertura de 0,088 mm).

A pasta de carbono foi preparada com pó de grafite e óleo mineral na proporção de 5:1 em massa, respectivamente, pesadas em balança analítica em um vidro de relógio. A proporção 5:1 de pó de grafite e óleo mineral foi definida em função de se obter maior aglutinação e consistência da pasta. Um aumento do óleo mineral aumenta a resistência da pasta, além de diminuir sua consistência. Em capela, 2 mL de clorofórmio foram adicionados à mistura que foi homogeneizada manualmente com bastão de vidro. O clorofórmio tem a função de diminuir a quantidade de óleo mineral, melhora a homogeneidade da pasta e uma vez preparada a pasta evapora com facilidade. Com a total evaporação do clorofórmio a pasta obtida pode ser empacotada na minicavidade do eletrodo de trabalho, conforme mostra a Figura 1. Para auxiliar o empacotamento e remoção da pasta na minicavidade do eletrodo foi usada uma lima de aço odontológica, marca Micro Mega, Giromatic®Cleansers, N° 45 ($5^{1/2}$) $21^{m/m}$. Após cada experimento, procedeu-se a remoção da pasta e lavagem da minicavidade com acetona. Como agente modificador empregaram-se partículas esféricas sub-micrométricas luminescentes: $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ ($\varnothing \sim 350 \text{ nm}$) ou recobertas com SiO_2 -aminoácido lisina ($\varnothing \sim 800 \text{ nm}$) [28]. O compósito de carbono modificado foi obtido homogeneizando-se 0,03 g da pasta de carbono com 0,001 g do modificador por no mínimo 20 minutos e utilizado no eletrodo de trabalho para as medidas eletroquímicas.

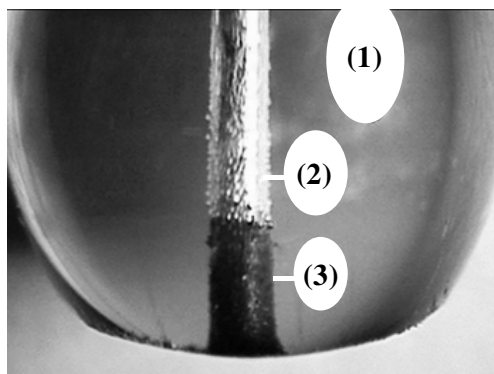


Figura 1. Vista frontal do eletrodo de pasta de carbono - minicavidade: (1) vidro, (2) fio de ouro e (3) minicavidade contendo a pasta de carbono.

Eletrodos e célula eletroquímica

Eletrodo de pasta de grafite com área geométrica total de $0,0108 \text{ cm}^2$ foi empregado como eletrodo de trabalho. O eletrodo de pasta de carbono foi polido sobre papel vegetal até obter uma superfície lisa. Eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{(\text{sat})}$ e fio de platina ($A_{\text{geom}} = 5 \text{ cm}^2$) foram usados como eletrodos de referência e auxiliar, respectivamente. Para as medidas eletroquímicas foi usada uma célula eletroquímica convencional contendo os eletrodos e 5 mL de eletrólito de suporte. Para o eletrodo de trabalho contendo somente a pasta de carbono, alguns experimentos foram realizados borbulhando argônio puro (99,99%) na solução durante 30 minutos e sobre a superfície durante as medidas.

Medidas de voltametria cíclica

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 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.

Medidas de impedância eletroquímica

Para o eletrodo de pasta de carbono com e sem modificador, os diagramas de impedância foram obtidos na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato salino (PBS) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4. Para as medidas de impedância foram aplicados sinais sinusoidais com 5, 10, 15 ou 20 mV rms de amplitude sobre o potencial de circuito aberto (E_{OC}). Com base nos resultados obtidos foi escolhido 10 mV (rms) como sinal de perturbação sinusoidal, 10 pontos/década de frequência no intervalo de 200 kHz – 10 mHz. Antes da aquisição dos espectros de impedância media-se o potencial por 10 min, suficiente para estabilizar-se, então, aplicava-se este valor de potencial por mais 10 minutos ao mesmo tempo em que era lida a corrente. Se a corrente também fosse estável prosseguia-se com o ensaio de impedância eletroquímica.

Para avaliar a influência do oxigênio sobre os diagramas de impedância, foram realizados experimentos para eletrodos contendo a pasta de carbono sem modificações na minicavidade em soluções aeradas e desaeradas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O processo de transferência de elétrons envolvendo as espécies $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ foi investigado sobre o eletrodo de pasta de carbono sem modificador e na presença das partículas sub-micrométricas luminescentes, $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ e de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ recoberta com SiO_2 -aminoácido lisina, usando voltametria cíclica. A Figura 2 mostra os voltamogramas cíclicos para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ sobre o eletrodo de pasta de carbono, na presença e ausência de

modificadores, em solução tampão salino (PBS) 0,1 mol L⁻¹, pH 7,4 e $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$.

Para a pasta de carbono na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ (Figura 2b) foi obtido um voltamograma cíclico com um par de picos a +0,28 V (pico anódico) e +0,17 V (pico catódico) indicando uma resposta não completamente reversível [29,30]. O voltamograma cíclico mostra também uma tendência similar à primeira lei de Ohm fora das regiões dos picos, indicando uma significativa contribuição resistiva, que deve estar associada à condutividade da própria pasta de carbono na minicavidade.

Nos voltamogramas mostrados na Figura 2 (a – d) observa-se um par de picos de corrente anódica ($\approx +0,14 \text{ V}$) e catódica ($\approx -0,1 \text{ V}$). O inserto da Figura 2 mostra a permanência dos picos ao redor de +0,14 V e -0,1 V na ausência do par redox em solução. A análise de contaminantes do pó de grafite por espectrometria vibracional na região do infravermelho mostrou um pico característico em 453 cm^{-1} de ligação Fe–O [31]. Conforme mencionado acima, este comportamento pode estar relacionado a processos redox envolvendo a contaminação da pasta de carbono. No entanto, ao se observar a Figura 2 fica evidente que na presença do par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ ou mesmo de oxigênio, essa contaminação é insignificante em termos de intensidade de corrente. Também, é muito provável que essa contaminação não exerça qualquer influência significativa sobre os diagramas de impedância, especialmente na presença do para redox e/ou de oxigênio.

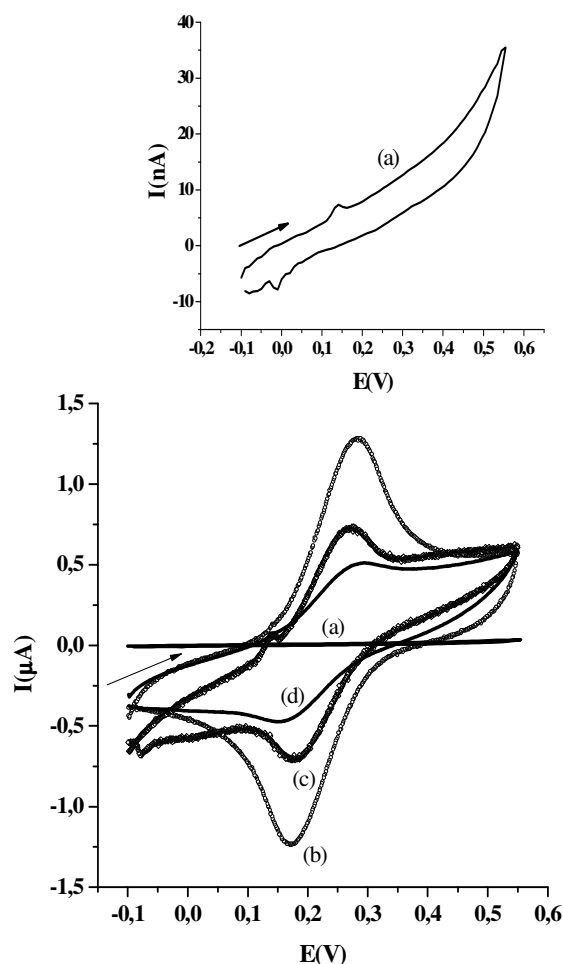


Figura 2. Voltamogramas cíclicos do eletrodo de pasta de carbono de minicavidade na ausência (a) e na presença de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ (b-d) em solução tampão salino $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,4: sem modificador (b) e eletrodos modificados com partículas sub-micrométricas de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+}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

A modificação da pasta de carbono com partícula sub-micrométrica de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ mostrou os picos correspondentes ao par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ com ambos picos: anódico

(+0,27 V) e catódico (+0,17 V) (Figura 2b). Quando foi adicionado o híbrido orgânico-inorgânico (aminoácido:sílica) à pasta de carbono (Figura 2c) ocorreu um decréscimo significativo nos picos de corrente do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ sem um aumento significativo na diferença de potencial entre os picos anódico (+0,28 V) e catódico (+0,16 V). No entanto, esse pequeno aumento na diferença entre os potenciais de pico pode indicar uma maior dificuldade na transferência de carga do par redox. Fica evidente que o modificador diminuiu a área ativa do eletrodo ou aumentou a espessura da dupla camada compacta dificultando a transferência de carga, sendo maior a influência do primeiro fator, o que pode ser justificado pelo fato de que a sílica pode ser pouco condutora de corrente e eletroquimicamente não ativa.

O eletrodo modificado com $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ apresentou uma relação $I_{pa}/I_{pc} = 1,06$, para o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ comparado com o eletrodo contendo apenas a pasta de carbono na minicavidade, $I_{pa}/I_{pc} = 1,04$ (Figura 2b). Isso sugere que essencialmente não houve modificação do mecanismo de reação eletroquímico. No caso do modificador $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ - aminoácido lisina, a separação entre os picos anódico ($E_p = +0,28$ V) e catódico ($E_{pc} = +0,16$ V) aumentou e diminuiu a definição dos picos, ao mesmo tempo que diminuiu a intensidade de corrente dos picos. Isso sugere fortemente que houve maior bloqueio da superfície, dificultando também o processo de transferência de carga. A razão entre as correntes anódica e catódica foi de 1,24, o que se afasta um pouco dos resultados para as demais condições estudadas neste trabalho. Isso provavelmente ocorreu devido à pior definição do pico catódico, o que leva a um maior erro na determinação da corrente de pico.

Os processos de transferência de carga com ferro/ferricianeto ocorrem, pelo menos na primeira etapa, sem adsorção por contato e sendo assim a área efetiva do eletrodo é geralmente sua área geométrica, cujo valor é $0,0108 \text{ cm}^2$. Essa área pode ser obtida a partir da equação de

Randles-Sevcik [32] desde que conhecidos o número de elétrons, coeficiente de difusão e concentração da espécie eletroativa, velocidade de varredura do potencial e corrente de pico a uma dada temperatura. A aplicação dessa equação forneceu valores de área iguais a 0,0105; 0,0061 e 0,0040 cm² para a os eletrodos de pasta de carbono sem modificações e modificados com SiO₂(Eu³⁺ 2%) e sílica recoberta com aminoácido lisina, respectivamente.

Os resultados obtidos mostraram que a voltametria cíclica tradicional é adequada para o estudo envolvendo eletrodo de minicavidade de estado sólido modificado com partículas sub-micrométricas.

Antes da aquisição dos espectros de impedância, os potenciais de circuito aberto nas diferentes modificações da pasta de carbono na presença do par redox foram observados e o potencial de estabilização foi de +0,215 V, após 10 minutos de imersão no eletrólito e para as pastas modificadas ocorreu um pequeno aumento no potencial de estabilização para +0,235 mV. Em ambos os casos esse potencial representa o potencial formal do par redox Fe(CN)₆^{-3/4} neste meio e sobre esses eletrodos, porém foi observado que o potencial é mais estável para o eletrodo não modificado com as partículas sub-micrométricas.

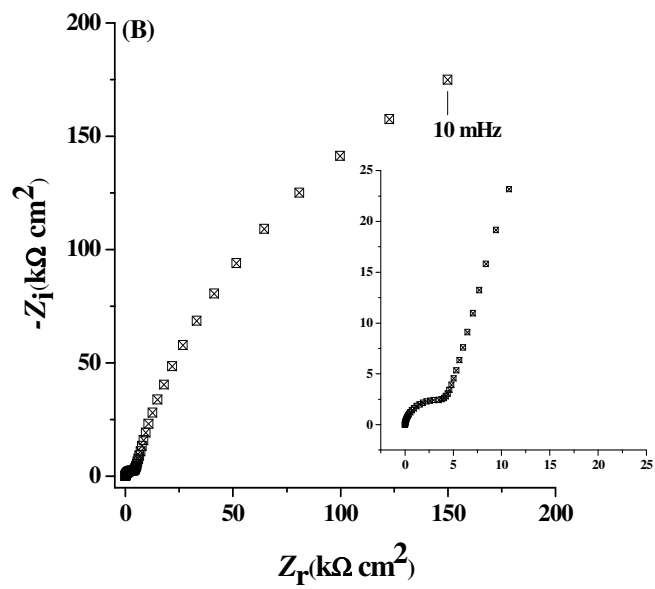
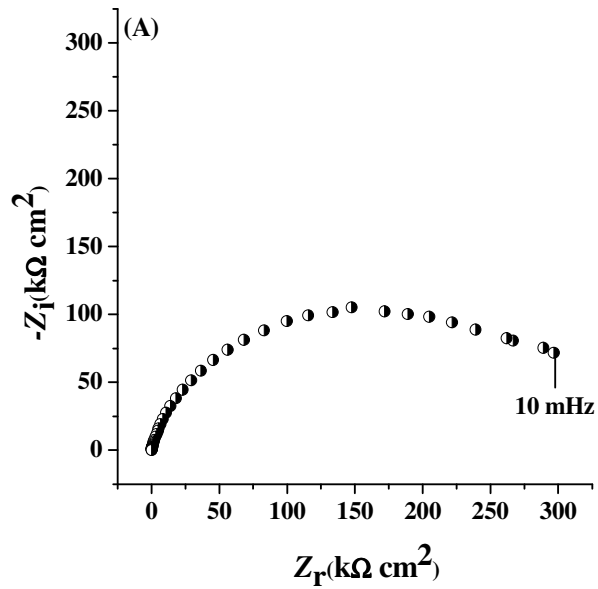
A Figura 3 mostra os diagramas de impedância no plano complexo ($-Z_i$) versus (Z_r), expressos com base na área geométrica, para a minicavidade do eletrodo de trabalho de pasta de carbono em solução desaerada com argônio (Figura 3A) e em solução aerada (Figura 3B) ambos na ausência do par redox Fe(CN)₆^{-3/4}. A Figura 3C mostra os diagramas obtidos sem e com os modificadores na presença do para redox Fe(CN)₆^{-3/4} em solução eletrolítica aerada e ausência de dispersão em frequências relativamente baixas, até 10 mHz. O inserto da Figura 3C corresponde ao diagrama de impedância para o eletrodo de minicavidade com a pasta de carbono em solução desaerada na presença do par redox Fe(CN)₆^{-3/4}.

Em atmosfera de argônio e na ausência do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ observa-se apenas um arco capacitivo com impedância relativamente alta, cuja a resistência de polarização está acima dos $300 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ indicando que o sistema é bastante resistivo. Isso se deve ao fato que na ausência ou em concentração muito baixa de oxigênio ou de qualquer outra espécie eletroativa a resposta da pasta de carbono determina os valores de impedância. Os diagramas de impedância mudaram significativamente em solução aerada, ou seja, na presença de oxigênio (Figura 3B e inserto). Observa-se um semicírculo capacitivo, seguido de um processo de difusão na ausência do par redox. A impedância real diminuiu drasticamente se for considerado o primeiro arco capacitivo, o que pode ser atribuído ao processo redox envolvendo a redução de oxigênio (R_{CT} da ordem de $7\text{-}10 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ conforme mostra o inserto da Figura 3B). Em seguida verifica-se um aumento da impedância que pode ter contribuição da impedância de difusão do oxigênio e também da resistência elétrica da pasta de carbono, principalmente quando se compara com o diagrama na ausência de oxigênio (Figura 3A).

Ao se adicionar o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ na solução aerada do eletrólito verifica-se a presença de dois semicírculos capacitivos: um na região de alta frequência e outro na região de baixa frequência (Figura 3C). Verifica-se também que com a modificação da superfície com partículas sub-micrométricas de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ (curva b) e com $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ recoberta com aminoácido lisina (curva c) aumenta a impedância real e imaginária do arco capacitivo em alta frequência. Os valores aproximados das impedâncias reais ($Z_r/\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) para o primeiro arco capacitivo são: 5 (curva a); 7 (curva b) e 11 (curva c). Isto significa que o arco capacitivo em alta frequência pode estar relacionado com a transferência de carga envolvendo o par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ e redução de oxigênio (ver Figura 3B). O inserto da Figura 3C mostra o diagrama de impedância para a pasta de carbono não modificada na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ em

solução desoxigenada. Ao se remover o oxigênio continuam sendo observados os dois semicírculos, porém, o semicírculo em alta frequência tem uma impedância real de aproximadamente $1,5 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$, o que é bem menor que a impedância do mesmo eletrodo na presença de oxigênio. Esse resultado sugere que a resposta em alta frequência em solução desoxigenada se deve ao par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, e que ambos par redox e oxigênio são responsáveis pelo arco capacitivo da Figura 3C.

Na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$, o segundo arco capacitivo (Figura 3C) também se desloca para maiores valores de impedância real sem alterar significativamente a impedância imaginária quando se modifica a pasta de carbono. No entanto, a impedância real é pelo menos 20 vezes menor que a obtida com a pasta de carbono em solução desoxigenada na ausência do par redox (Figura 3A), e bem diferente dos diagramas de impedância da Figura 3B, onde há a contribuição do oxigênio. O segundo arco capacitivo do inserto da Figura 3C apresenta a menor impedância de todos os sistemas estudados. A Figura 3D mostra que, na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ ou de oxigênio, o início do segundo arco capacitivo se dá com um ângulo próximo a 45° . Esse mesmo comportamento foi observado para todos os demais diagramas obtidos na presença do par redox $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ e/ou de oxigênio. Verifica-se também que à medida que diminui a frequência há um desvio desse comportamento para formar um semicírculo. Sugere-se que no início desse segundo arco a contribuição predominante é a difusão quer dos componentes do par redox quer do oxigênio. Ao diminuir a frequência predomina a resposta do eletrodo de minicavidade de pasta de carbono na ausência do par redox (Figuras 3A e 3B). Desta maneira o segundo arco capacitivo aparece devido à distorção do comportamento difusional.



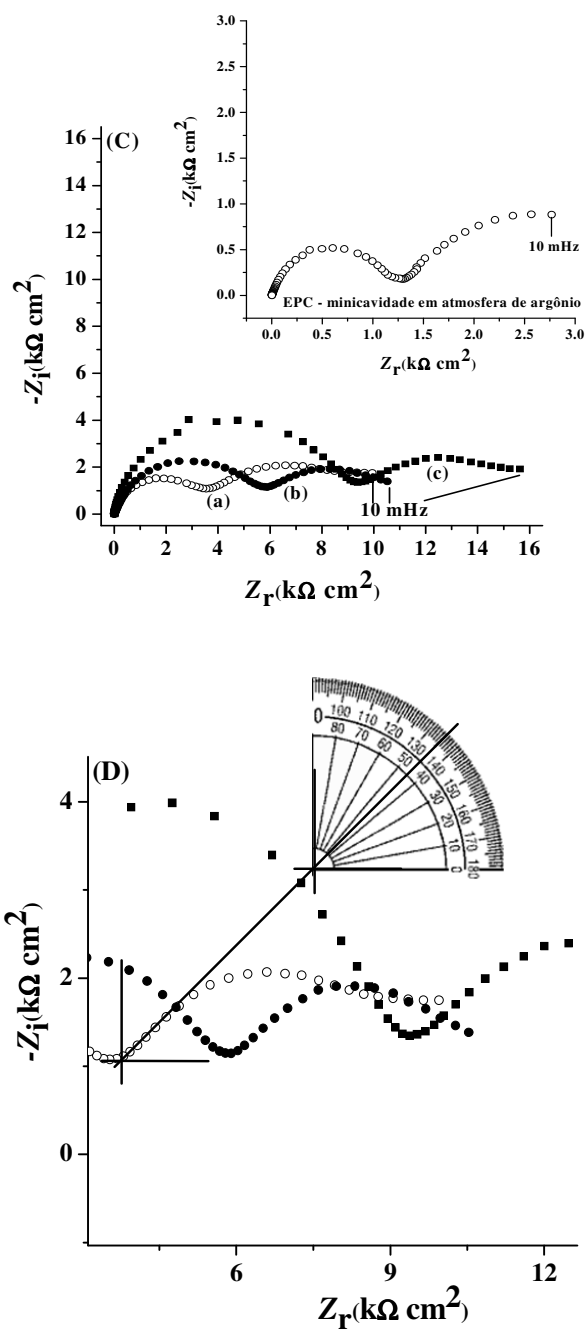


Figura 3. (A) Eletrodo de pasta de carbono de micicavidade na ausênça do par redox em soluçãodesaerada; (B) Eletrodo de pasta de carbono de micicavidade na ausênça do par redox em soluçãoaerada; (C) Espectros de impedânãcia no plano complexo do eletrodo de pasta de

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); (D) Destaque para o comportamento difusional na região de baixas frequências para o diagrama de impedância da Figura 3C (curva a). $A_{\text{geomET}}: 0,0108 \text{ cm}^2$, eletrodo de referência: $\text{Ag|AgCl|KCl}_{\text{Sat}}$.

Conforme esperado a impedância real do sistema com pasta de carbono tendeu aumentar com a presença de lisina incorporada à superfície da partícula esférica. A formação de uma camada externa à superfície da partícula de sílica modificada com európio, com formação de um material com maior massa molar, acabou gerando um aumento na resistência de transferência de carga na interface eletrodo/eletrólito contendo as espécies eletroativas. Esse aumento da impedância provavelmente está relacionado com a diminuição da área ativa do eletrodo da pasta de carbono para o processo redox envolvendo o par $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$.

A espectroscopia de impedância mostrou a influência da presença de oxigênio no eletrólito, e permitiu separar os efeitos difusionais dos ôhmicos e de transferência de carga o que não é possível ser obtido pela voltametria cíclica.

A favor do uso do EPC de minicavidade para este sistema e para outros estudos, se pode mencionar o bom contato elétrico ouro/pasta de carbono dada a compressão da pasta de forma compacta e uniforme na minicavidade, a facilidade de construção, a robustez, a durabilidade do eletrodo.

CONCLUSÕES

A dissolução eletroquímica do fio de 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 $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ e de $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ recoberta com 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 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$. Essa influência foi predominante atribuída à diminuição da área ativa do eletrodo. A impedância também permitiu avaliar a influência do oxigênio presente no eletrólito em solução aerada.

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] F. Sundfors, R. Bereczki, J. Bobacka, K. Tóth, A. Ivaska, R. E. Gyurcsányi, *Electroanalysis* 18 (13-14) (2006) 1372.

- [2] A. M. Bond, D. Luscombe, K. B. Oldham, C. G. Zoski, *J. Electroanal. Chem.* 249 (1988) 1.
- [3] B. Csoka, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3225.
- [4] E. Bakker, Y. Qin, *Anal. Chem.* 78 (2006) 3965.
- [5] J. Raba, C.A. Fontan, V. A. Cortinez, *Talanta* 41 (1994) 273.
- [6] I. Svancara, P. Foret, K. Vytras, *Talanta* 64 (2004) 844.
- [7] A. Abbaspour, M. Asadi, A. Ghaffarinejad, E. Safaei, *Talanta* 66 (2005) 931.
- [8] M. K. Amini, J.H. Khorasani, S.S. Khaloo, S. Tangestaninejad, *Anal. Biochem.* 320 (2003) 32.
- [9] M. N. Abbas, G.A.E. Mostafa, *J. Pharm. Biomed. Anal.* 31 (2003) 819.
- [10] D-H. Woo, H. Kang, S-M Park, *Anal. Chem.* 75 (2003) 6732.
- [11] R. N. Adams, *Anal. Chem.* 30 (1958) 1576.
- [12] C. Oslon, R. N. Adams, *Anal. Chim. Acta* 22 (1960) 582.
- [13] C. Oslon, R. N. Adams, *Anal. Chim. Acta* 29 (1963) 358.
- [14] T. Kuwana, W. G. French, *Anal. Chem.* 36 (1964) 241.
- [15] F. A. Schultz, T. Kuwana, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 10 (1965) 95.
- [16] M. M. Ardakani, A. Talebi, H. Naeimi, M. Nejati Barzoky, N. Taghavinia, *J. Solid State Electrochem.* 13 (2009) 1433.
- [17] F. N. Crespilho, M. O. O. Rezende, *Quim. Nova* 27 (6) (2004) 964.

- [18] I. C. Vieira, K. O. Lupetti, O. Fatibello-Filho, *Quim. Nova* 26 (1) (2003) 39.
- [19] W. Matuszewski, M. Trojanowicz, *Analyst* 113 (1988) 735.
- [20] M. Lamache, H. Menet, A. Moradpourf, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4520.
- [21] F. Chouaib, O. Cauquil, M. Lamache, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 325.
- [22] D. G. Horta, D. Bevilaqua, H. A. Acciari, O. G. Júnior, A. V. Benedetti, *Quim. Nova* 32 (7) (2009) 1734.
- [23] D. G. Horta, D. Bevilaqua, H. A. Acciari, O. G. Júnior, A. V. Benedetti, *Adv. Mat. Res.* 20-21 (2007) 83.
- [24] M. Lamache, *Electrochim. Acta* 24 (1) (1979) 79.
- [25] A. C. Pereira, L. T. Kubota, *Quim. Nova* 27 (5) (2004) 725.
- [26] S. G. Mullor, M. Sánchez-Cabezudo, A. J. M. Ordieres, B. L. Ruiz, *Talanta* 43 (1996) 779.
- [27] W. Stöber, A. Fink, E. Bohn, *J. Coll. Interf. Science.* 26 (1) (1968) 62.
- [28] J. M. A. Caiut, A. P. Duarte, Y. Messaddeq, J. Dexpert-Ghys, R. Marchetto, S. J. L.; Ribeiro, *Abstracts of the XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry (BMIC)*, Foz do Iguaçu, Brasil, 2008.
- [29] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 702.
- [30] M. Miranda-Hernández, M. E. Rincón, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 646.
- [31] A. Raman, B. Kuban, A. Razvan, *Corros. Sci.* 32 (12) (1991) 1295.

[32] R. S. Nicholson, I. Shain, Anal. Chem. 36 (4) (1964) 706.

CARBON PASTE ELECTRODE IN A SOLID-CONTACT MINICAVITY

Abstract

This work describes the preparation of carbon paste electrode (EPC) in a solid-contact minicavity and its evaluation when containing carbon paste without and with $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ and $\text{SiO}_2(\text{Eu}^{3+} 2\%)$ -lysine sub-micrometric particles. For this study cyclic voltammetry and electrochemical impedance measurements were performed at pH 7.4 in 0.1 mol L^{-1} PBS containing $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ redox species. The impedance results were interpreted based on a charge-transfer reaction involving $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ species and/or oxygen at higher frequencies and, diffusion of the electroactive species and carbon paste characteristics at lower frequencies. EPC-minicavity is suitable for electroanalysis using modified carbon paste.

Keywords: carbon paste electrode; minicavity electrode; electrochemical methods