

Electrocatalysis and Determination of Ascorbic Acid Through Graphite Paste Electrode Modified With Iron Nitroprusside

Devaney R. do Carmo, Ricardo M. da Silva, Nelson R. Stradiotto*

Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista

(UNESP) CEP 14800-900 Araraquara, SP – Brasil.

Received 25 October 2002; accepted in revised form 9 January 2004

Abstract

Iron nitroprusside, Fe(II)NP was incorporated into a carbon paste electrode and the electrochemical studies were performed by cyclic voltammetry. The cyclic voltammogram of the modified electrode, Fe(II)NP showed two redox couples $(E_{1/2}^{ox})_1 = 0.24$ and $(E_{1/2}^{ox})_2 = 0.85$ V vs. SCE attributed to $Fe^{(II)}/Fe^{(III)}$ and $Fe^{(II)}(CN)_5NO / Fe^{(III)}(CN)_5NO$, respectively. The redox couple at $(E_{1/2}^{ox})_1 = 0.24$ V presents an electrocatalytic response for ascorbic acid. The modified paste electrode exhibits a decrease of 180 mV in the ascorbic acid oxidation. The modified graphite paste electrode gives a linear range from 1.0×10^{-3} to 2.6×10^{-2} mol L⁻¹ of ascorbic acid with a detection limit of 1.4×10^{-3} ($\pm 1.2\%$) mol L⁻¹ (n = 3). The electrocatalytic oxidation of ascorbic acid compounds by the mediator has been used for the determination of ascorbic acid in a commercially pharmaceutical available product.

Keywords: iron nitroprusside, modified electrode, electrocatalysis, ascorbic acid oxidation.

Introdução

Na área de eletroquímica demonstra-se que eletrodos quimicamente modificados possuem algumas vantagens sobre eletrodos convencionais, contribuindo no desenvolvimento de inúmeras aplicações eletroanalíticas, dentre os quais se incluem eletrocatalise e sensores eletroquímicos [1-7].

As propriedades dos eletrodos modificados dependem da formação e das características do filme formado na superfície do eletrodo. Uma das principais

* Corresponding author. E-mail address: nrstradi@iq.unesp.br

vantagens dos eletrodos quimicamente modificados é a sua capacidade de catalisar a oxidação de algumas espécies que exibem elevado potencial em eletrodos não modificados, aumentando assim sua sensibilidade e seletividade [1,8-9].

Particularmente filmes de nitroprussiato de metais de transição Cu(II, Ni(II), Co(II)) são de difícil preparação o que explica o pequeno número de trabalhos existente na literatura. Muitos problemas surgem na sua utilização, tais como, pequena estabilidade eletroquímica e principalmente falta de reprodutibilidade na sua formação, sendo este último assunto motivo de grandes controvérsias [10]. Visando estabelecer uma alternativa de metodologia, este trabalho sugere a exploração destes complexos insolúveis empregando eletrodos de pasta de carbono, pelo fato de ter uma maior reprodutibilidade, facilidade e rapidez de síntese sem alterar as propriedades electrocatalíticas desta interessante classe de compostos. Recentemente descreveu-se a síntese e caracterização do nitroprussiato de ferro (Fe(II)NP) [11]. Como continuidade deste estudo descrevemos neste trabalho as capacidades electrocatalíticas do eletrodo de pasta de grafite modificada com aquele complexo, como mediador na oxidação do ácido ascórbico.

O ácido ascórbico desperta muito interesse devido aos efeitos benéficos como vitamina, além de seu uso como reagente e aditivo em alimentos. A literatura está repleta de diferentes métodos para determinação de ácido ascórbico em diferentes matrizes [12]. Destes métodos destacam-se os métodos colorimétricos [13], fluorométricos [14], potenciométricos [15], quimiluminescentes [16], e cromatográficos [17-18]. Os métodos voltamétricos empregados para a determinação de vitamina C descritos na literatura utilizam eletrodos convencionais [19] e eletrodos de pasta de carbono [20], porém a aplicabilidade destes eletrodos decresce com os repetitivos usos devido aos danos causados pelos produtos resultantes da oxidação [12]. Considerando as excelentes características eletroquímicas apresentadas pelo Fe(II)NP, tais como, reprodutibilidade e estabilidade, pretende-se explorar neste trabalho a aplicação

direta das propriedades eletrocatalíticas de Fe(II)NP na determinação do ácido ascórbico num fármaco.

Método Experimental

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica (p.a Merck), sendo a água deionizada através do Milli-Q Gradiente da Millipore.

A quantificação de Fe foi feita por espectroscopia de absorção atômica empregando-se um espectrômetro Perkin Elmer, modelo 300. O teor de Fe no sólido formado foi determinado por absorção atômica sendo obtido o valor de (36.0%), calculado (36.3%).

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} . O infravermelho de Fe(II)NP 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 [11].

Para as medidas de voltametria cíclica empregou-se um potenciostato /galvanostato da AutoLab (PGSTAT 30). O sistema eletroquímico empregado foi constituído de três 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. A pasta de grafite modificada com Fe (II)NP foi preparada misturando 10 mg de Fe(II)NP com 90 mg de grafite em pó (Aldrich) e 50 μL de óleo mineral.

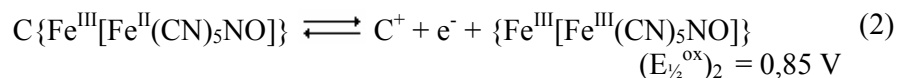
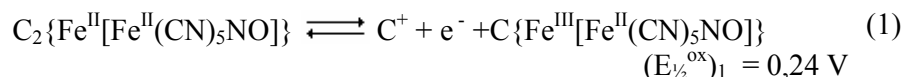
Voltamogramas cíclicos foram registrados para o estudo da eletrocatalise do ácido ascórbico. As soluções de ácido ascórbico foram preparadas imediatamente antes do uso e as soluções foram purgadas com nitrogênio antes de cada medida. Na maioria dos experimentos empregou-se como eletrólito suporte 1.0 M KCl (pH \sim 3.0). A corrente catalítica foi estimada pela diferença entre a corrente medida na presença de ácido ascórbico e aquela estabelecida na sua ausência. As

soluções foram desaeradas com nitrogênio durante 10 minutos antes da realização das medidas. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em soluções de KCl 1.0 mol L⁻¹ (pH 3.5) na velocidade de varredura de 20 mV.s⁻¹. As amostras foram determinadas empregando o método de adição padrão. O procedimento básico consiste em adicionar a uma cela eletroquímica contendo 50 mL de KCl 1.0 mol L⁻¹ (pH 3) uma alíquota da amostra (Cewin) (50 µL), em seguida duas alíquotas (100 e 200 µL) de solução padrão de ácido ascórbico (1.0 mol L⁻¹).

Resultados e Discussão

Eletrocatalise

O comportamento eletroquímico do eletrodo de pasta de carbono modificado com Fe(II)NP, descrito anteriormente [10], utilizando a técnica de voltametria cíclica, caracterizou-se por apresentar dois pares redox com potenciais médios ($E_{1/2}^{ox}$) de 0.24 e 0.85 V ($v=20$ mV.s⁻¹ vs. ECS) atribuídos a Fe^(II)/Fe^(III) e Fe^(II)(CN)₅NO / Fe^(III)(CN)₅NO, respectivamente, conforme ilustra a Fig. 1.



onde C : Li⁺, Na⁺, K⁺.

O comportamento do eletrodo de pasta de grafite com Fe(II)NP, por analogia ao estudo com azul da Prússia [11], pode ser expresso pelas eqs. (1) e (2).

O voltamograma cíclico de pasta de grafite modificado com Fe (II)NP apresenta uma boa estabilidade eletroquímica. Durante sucessivas ciclagens a corrente anódica e catódica permanecem praticamente constantes. O eletrodo modificado com Fe(II)NP após 40 dias mergulhado no eletrólito (KCl 1.0M) apresenta uma pequena diminuição da corrente anódica e catódica (~ 9%) . Estas condições tornam propício o uso deste eletrodo em eletrocatalise.

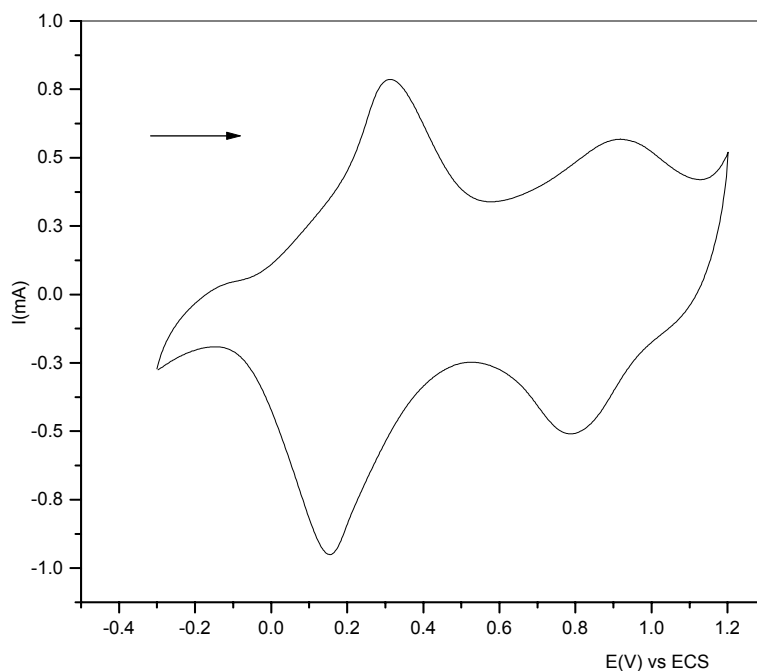


Figura 1. Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com Fe(II)NP (KCl 1.0M; $v=20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

A Fig. 2 mostra o voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono sem (Fig. 2a) e com modificador (Fig. 2c). Quando se adiciona $4.8 \times 10^{-3} \text{ M}$ de ácido ascórbico a corrente anódica do par redox com potencial médio $(E_{1/2}^{\text{ox}})_1$ de 0.24 V aumenta proporcionalmente à concentração de ácido ascórbico. O Fe(III) produzido durante a varredura anódica, “quimicamente” oxida o ácido ascórbico, enquanto que o Fe (III) é reduzido a Fe(II), que deverá ser outra vez oxidado a Fe(III) na superfície do eletrodo (Fig. 2d). O potencial de oxidação de ácido ascórbico em eletrodo de pasta de grafite ocorre a 0.49 V (Fig. 2b).

Desta forma o ácido ascórbico é eletrocataliticamente oxidado na superfície do eletrodo. O potencial de oxidação ocorre a 0.31V vs. ECS, apresentando uma diminuição de potencial de 180 mV. O processo eletrocatalítico pode ser representado pelas equações 3 e 4.



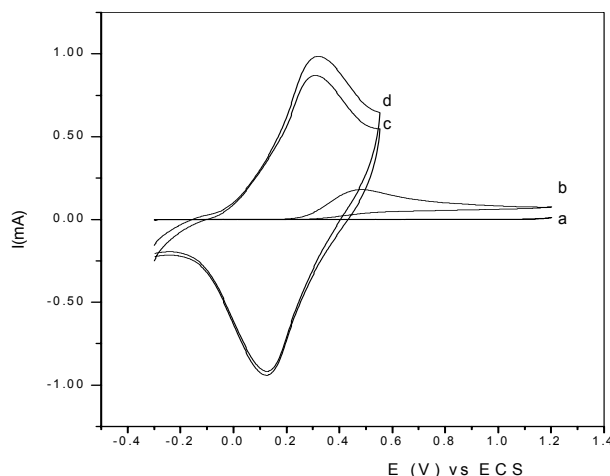
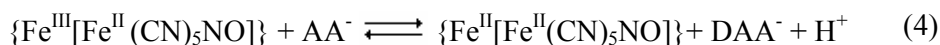


Figura 2. Voltamograma cíclico de : a) eletrodo de pasta de grafite; b) eletrodo de pasta de grafite com adição de ácido ascórbico ($0.0048 \text{ mol.L}^{-1}$); c) eletrodo pasta de grafite modificado com Fe(II)NP (5% m/m); d) eletrodo pasta de grafite modificado com Fe(II)NP (5% m/m) adicionando-se ácido ascórbico ($0.0048 \text{ mol L}^{-1}$) ($v = 20 \text{ mV.s}^{-1}$).



onde AA^- e DAA^- correspondem às formas dissociadas do ácido ascórbico e do ácido deshidroascórbico, respectivamente.

Determinação

A curva de calibração do eletrodo representada pela Fig. 3 apresenta uma faixa linear de 1.0×10^{-3} a $2.6 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com uma equação linear correspondente a $Y(\text{mV}) = 17.37 + 18.003 [\text{ácido ascórbico}]$ com um coeficiente de correlação de 0.9988 e um desvio padrão de 1.2% ($n=3$).

A determinação do ácido ascórbico utilizando este eletrodo de pasta de grafite modificado apresenta um limite de detecção de $1.4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e uma sensibilidade amperométrica de 18 mA/mol L^{-1} .

A aplicação do eletrodo de pasta de grafite modificada com Fe(II)NP foi testada na determinação de ácido ascórbico em um fármaco: Cewin. A Fig. 4 apresenta o comportamento voltamétrico do par redox (0.24 V) nas sucessivas adições de padrão do ácido ascórbico.

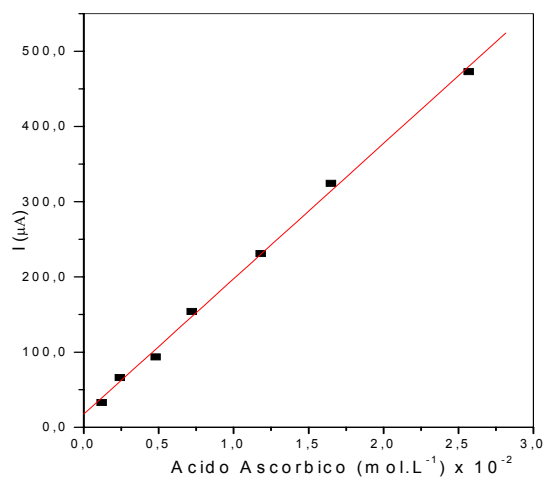


Figura 3. Curva de calibração do ácido ascórbico empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com Fe(II)NP (5% m/m) (KCl 1.0 mol.L⁻¹, pH 3.5).

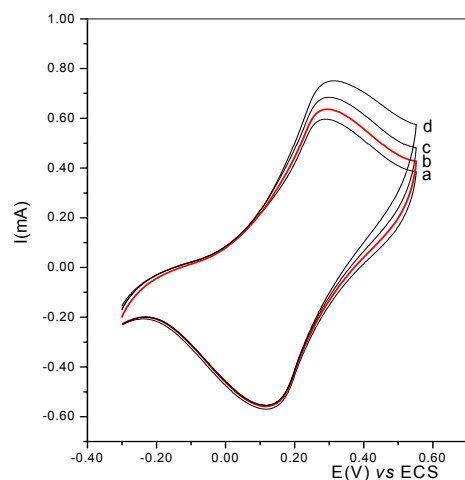


Figura 4. Voltamograma cíclico de: a) eletrodo de pasta de grafite modificado com Fe(II)NP (5% m/m); b) com adição de 0.05 mL de Cewin; c) com adição de 0.1 mL de padrão; d) com adição de 0.2 mL de padrão (concentração do ácido ascórbico 0.1 mol L⁻¹) (V= 20 mv.s⁻¹; KCl 1 mol L⁻¹ pH 3.5).

Com o objetivo de se fazer um estudo comparativo empregou-se o método volumétrico [21], baseado na titulação com iodato de potássio. A Tabela 1 apresenta os resultados da determinação do fármaco (Cewin) utilizando o método proposto e o método preconizado na literatura [21].

Tabela 1. Determinação de ácido ascórbico em fármaco*

Fármaco	Método proposto (mg/mL)	Método volumétrico (mg/mL)
Cewin**	193.74 ± 0.01	197.42 ± 0.00

*Resultados descritos para determinações em triplicata, ** Solução oral, contendo: sorbitol, metilparabeno, hidróxido de sódio, sacarose, riboflavina 5- fosfato, álcool etílico, aroma artificial de caramelo. Quantidade de ácido ascórbico declarada (mg/mL) para Cewin : 200 mg/mL.

Conclusões

O processo redox, apresentado pelo eletrodo de pasta de grafite modificado com nitroprussiato de ferro, Fe(II)NP ($E_{1/2}^{ox}$)₁ = 0.24 V apresenta atividade electrocatalítica para a oxidação de ácido ascórbico (180 mV). A faixa linear obtida para a determinação do ácido ascórbico foi de 1.0×10^{-3} a 2.6×10^{-2} mol L⁻¹ apresentando um limite de detecção de 1.4×10^{-3} mol L⁻¹ e sensibilidade amperométrica de 18 mA/ mol L⁻¹.

Como aplicação direta do eletrodo de pasta de grafite modificado com FE(II)NP pode-se determinar ácido ascórbico em um fármaco (Cewin). Quando comparada a outros métodos eletroanalíticos, a principal vantagem do eletrodo modificado com FE(II)NP, é que o mesmo é de fácil confecção e permite que sua superfície seja renovável. Esta característica é importante quando se quer executar efetivamente várias medidas em curto espaço de tempo; uma outra vantagem é a falta de necessidade de qualquer tratamento químico prévio.

Referências

1. K. Kalcher, J.M. Kanffmann, J. Wang, J. Scancara, K. Vytras, C. Neuhold, Z. Yang, *Electroanalysis* 7 (1995) 5.
2. R. Garjonytê, A. Malinauskas, *Sensors and Actuators B* 46 (1998) 236.
3. D.R. Shakaran, S.S. Narayanan, *Bull. Electrochem.* 4 (1998) 267.
4. S.M. Chen, *J. Electroanal. Chem.* 521 (2002) 29.
5. I.L. De Mattos, L. Gorton, *Quimica Nova* 24 (2001) 200.

6. N.R. De Toccanti, K. Rajeshwar, R.O. Lesna, *Electrochimica Acta* 45 (2000) 3403.
7. X.P. Cui, L. Hong, X.Q. Lin, *Anal. Sci.* 18 (2002) 543.
8. H. Razmi-Nerbin, M.H. Pournaghi-Azar, *J. Solid State Electrochemistry* 6 (2002) 126.
9. T.J. Maflate, T. Nyokong, *J. Electroanal. Chem.* 408 (1996) 213-218.
10. V.D. Ivanov, M.M. Kaplum, *Russian J. Electrochem.* 14 (1998) 559.
11. D.R. Carmo, R.M. Silva, N.R. Stradiotto, *Eclética Química*, in press.
12. S.P. Arya, M. Mahajan, P. Jaim, *Anal. Chim. Acta.* 417 (2000) 1.
13. S.P. Arya, M. Mahajan, P. Jaim, *Anal. Sci.* 14 (1998) 889.
14. J. Augustm, C. Beck, G.I. Marousck, *J. Food Sci.* 46 (1981) 312.
15. N.K. Faudey, *Anal. Chem.* 34 (1982) 793.
16. J.M. Kim, Y. Huang, R.D. Shimid, *Anal. Lett.* 23 (1990) 2275.
17. A.V. Ferena, O. Filho-Fatibello, *Anal. Chim. Acta* 366 (1998) 55.
18. M.H. Bur-Nguyen, *J. Chromatogr.* 196 (1980) 163.
19. A.G. Fogg, A.M. Summan, *Analyst* 108 (1983) 691.
20. R. Sandulescu, R. Obrean, L. Roman, *Farmacia* 45 (1997) 23.
21. British Pharmacopoeia, 5th Ed., HM Stationery Office, London, 1998.