



XVIII SIBEE

# XVIII SIBEE

**SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

**28/Agosto a 01/Setembro de 2011**

**BENTO GONÇALVES - RS - BRASIL**

**(Dall'Onder Grande Hotel)**

**Anais do XVIII Simpósio  
Brasileiro de Eletroquímica e  
Eletroanalítica - SIBEE**



Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.)

# **Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE**

1ª edição

 EDITORA  
UNIVATES

Lajeado, agosto de 2011

---

S612a

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (18. : 2011 : Lajeado, RS)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica/ Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.) – Lajeado : Ed. da Univates, 2011.  
1983 p.:

ISBN 978-85-98611-98-3

1. Eletroquímica 2. Eletroanalítica 3. Química física I. Título

CDU: 544:061.3

---

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Hilgemann Mendel CRB-10/1459



Coordenação e Revisão Final: Ivete Maria Hammes  
Editoração: Bruno Henrique Braun e Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Tallini, 171 - Bairro Universitário - Cx. Postal 155 - CEP 95900-000,  
Lajeado - RS, Brasil Fone: (51) 3714-7024 / Fone/Fax: (51) 3714-7000  
E-mail [editora@univates.br](mailto:editora@univates.br) / <http://www.univates.br/editora>

**As opiniões e os conceitos emitidos no livro, bem como a exatidão, adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.**

# PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO DA P-BENZOQUINONA IMOBILIZADA EM UM ELETRODO MODIFICADO CA/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PARA DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO ASCÓRBICO

Andrea Anilda Hoffmann da Rocha<sup>1</sup>, Silvio Luis Pereira Dias<sup>1</sup>, Jacqueline Arguello<sup>1</sup> e Elisângela Pires Bueno<sup>1</sup> e Lauro Tatsuo Kubota<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Química - UFRGS, Porto Alegre - RS - Brasil; <sup>2</sup>Instituto de Química - UNICAMP, Campinas - RS - Brasil. [deiaahoffmann@gmail.com](mailto:deiaahoffmann@gmail.com)

*RESUMO:* Neste trabalho, foram investigadas as propriedades eletroquímicas da p-benzoquinona immobilizada em um novo material compósito a base de acetato de celulose e os óxidos de titânio e antimônio. O material com a p-benzoquinona immobilizada foi incorporado a um eletrodo de pasta de carbono e a propriedade redox da espécie eletroativa foi estudada por voltametria cíclica. Através do estudo da estabilidade observou-se que após 100 ciclos consecutivos não ocorreu lixiviação da espécie eletroativa indicando que a mesma está fortemente aderida na superfície da matriz. O material resultante CA/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>BQ foi aplicado na eletrooxidação de ácido ascórbico e mostrou-se eficiente na sua determinação em drogas comerciais. A influência de interferentes como ácido úrico, dopamina, glicose e NADH na análise de ácido ascórbico foi estudada por voltametria de pulso diferencial.

**Palavras-chave:** acetato de celulose, p-benzoquinona, ácido ascórbico.

## INTRODUÇÃO

O acetato de celulose (CA) é um biopolímero termoplástico que pode ser facilmente moldado em diferentes formas como membranas, fibras ou pérolas. O acetato de celulose é usado na preparação de materiais híbridos, pois apresenta vantagens como baixo custo, alta disponibilidade e facilidade de manuseio [1]. A incorporação de partículas de óxidos metálicos na matriz de acetato de celulose pode produzir materiais poliméricos híbridos com ligações entrelaçadas com alta resistência química e mecânica e, também com um alto grau de dispersão das partículas do óxido [2]. Além disso, permitem a incorporação de espécies eletroativas, possibilitando o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados.

Neste trabalho, p-benzoquinona (BQ) foi immobilizada sobre uma matriz de celulose contendo os óxidos de titânio (TiO<sub>2</sub>) e pentóxido de antimônio (Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e utilizado na preparação de eletrodos de pasta de carbono para determinação de ácido ascórbico. Os óxidos foram incorporados com o intuito de intensificar na matriz de acetato de celulose as propriedades de troca iônica e as propriedades condutoras melhorando as características do material final.

Ácido ascórbico (H<sub>2</sub>AA) ou Vitamina C está presente em muitos sistemas biológicos, em suplementos dietéticos, e também em alimentos como antioxidante para estabilizar a cor e o aroma estendendo a validade do produto. Sendo assim, o desenvolvimento de métodos simples e rápidos para a quantificação de ácido ascórbico é importante. A eletrooxidação direta de ácido ascórbico em eletrodos de metal ou carbono requer um sobrepotencial elevado [3]. Além disso, frequentemente são observados interferentes de outras espécies com potenciais muito próximos como é o caso do ácido úrico (AU) e da dopamina (DA), que também estão presentes em fluidos biológicos. O efeito destes e outros interferentes também são avaliados neste estudo [4].

## PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O material CA/TiO<sub>2</sub> foi preparado pelo método de inversão de fase descrito na literatura [3]. Aproximadamente 5 g de CA/TiO<sub>2</sub> contendo 10,1 % m/m de TiO<sub>2</sub> foi imerso em 25 ml de solução ácida (HCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) contendo 2,5 mL SbCl<sub>5</sub> (99 % Aldrich) e a mistura foi agitada por 2 horas à temperatura ambiente. O sólido designado CA/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi filtrado e lavado primeiramente com solução de HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e posteriormente com água deionizada. A adsorção de p-benzoquinona foi promovida deixando 0,5 g de CATiSb em 10 mL de uma solução 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> de p-benzoquinona sob agitação durante 30 minutos. O solvente foi evaporado a temperatura ambiente por três dias e o sólido final obteve uma coloração amarelada clara e fibrosa.

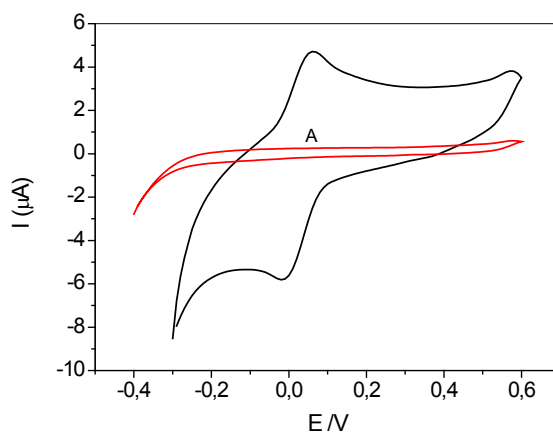
Eletrodos de pasta de carbono modificados com CA/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e CA/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>BQ foram preparados pela mistura de grafite em pó (Fluka, grau 99,9%) na proporção 1:1 (m/m) utilizando uma gota de óleo mineral (Nujol).

Os estudos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato-galvanostato da Iviumstat interfaciado a um microcomputador para controle de potencial, aquisição e tratamento de dados. Foi utilizado um sistema de três eletrodos: um fio de platina como contra-eletródo, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e os eletrodos modificados como eletrodos de trabalho. Os experimentos foram realizados em solução tampão Britton-Robinson (B-R) previamente desaeurada com argônio. A resposta do eletrodo modificado com CA/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>BQ para ácido ascórbico foi avaliada utilizando-se as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso

diferencial e cronoamperometria. Uma curva de calibração foi construída através de adições crescentes de uma solução padrão de ácido ascórbico. A curva de calibração obtida foi utilizada para a determinação de ácido ascórbico em pastilhas de Vitamina C. As soluções foram preparadas na mesma hora do experimento, acondicionadas em um frasco escuro e tampadas para evitar o contato com a luz e o ar.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

O voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono modificado com  $\text{CA/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  não apresentou onda voltamétrica relevante como mostrado na Figura 1, curva A, enquanto que foram observadas claramente ondas voltamétricas, curva B, para o eletrodo modificado com  $\text{CA/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5\text{BQ}$ .



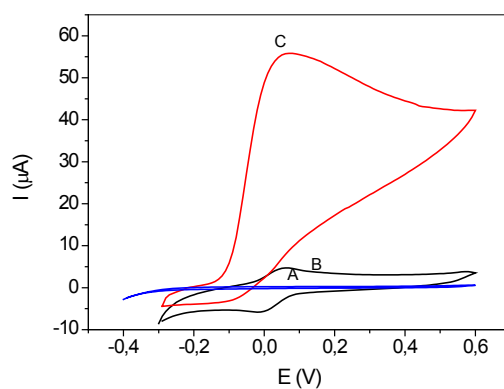
**Figura 1:** Voltamogramas cíclicos do eletrodo  $\text{CA/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  (A) e do eletrodo modificado  $\text{CA/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5\text{BQ}$  (B). Tampão Britton-Robinson e velocidade de varredura  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

O potencial médio ( $E_m = E_{pa} + E_{pc}/2$ ) em que  $E_{pa}$  é o potencial de pico anódico e  $E_{pc}$  o potencial de pico catódico, foi  $21,5 \text{ mV}$ . A estabilidade do eletrodo de trabalho foi testada medindo-se os valores das correntes anódica e catódica em função do número de ciclos. Os resultados mostraram que não ocorre variação significativa após 100 ciclos redox. As intensidades de corrente de pico permaneceram praticamente constantes.

Isso indica que a p-benzoquinona está fortemente adsorvida a superfície do eletrodo não ocorrendo lixiviação ou decomposição durante o experimento. A estabilidade observada para o eletrodo modificado  $\text{CA/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5\text{BQ}$  indica que pode ser utilizado como sensor eletroquímico.

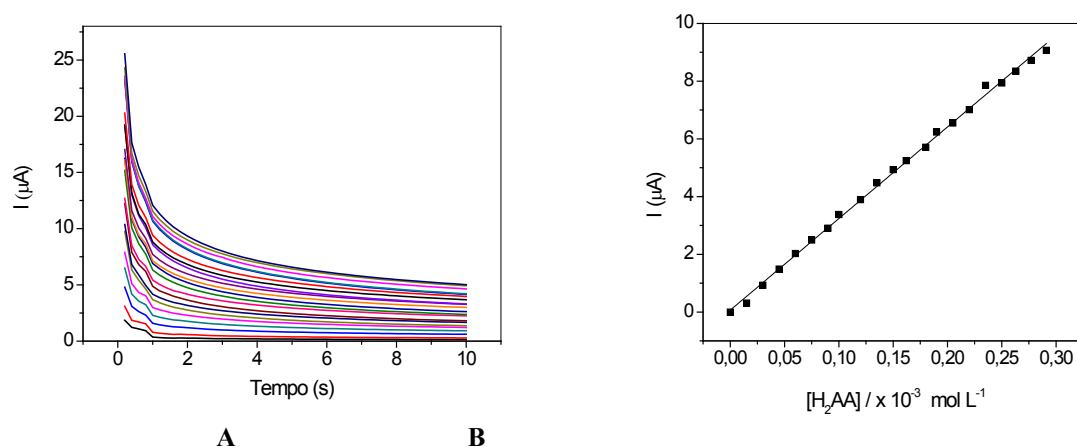
O estudo da influência do pH na oxidação do  $\text{H}_2\text{AA}$  revelou que as intensidades das correntes de oxidação não sofreram alterações consideráveis do pH na faixa de 2 a 7.

Para estudar as propriedades electrocatalíticas do eletrodo  $\text{CA/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5\text{BQ}$  foi empregado o ácido ascórbico (AA). Pode-se observar na Figura 2 que a oxidação do ácido ascórbico ocorre em torno de  $51 \text{ mV}$ .



**Figura 2:** Voltamogramas cíclicos em tampão B-R pH 7,0 e velocidade de varredura de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . (A)  $\text{CA/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$  na ausência de  $\text{H}_2\text{AA}$ , (B)  $\text{CA/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5\text{BQ}$  na ausência de  $\text{H}_2\text{AA}$  e (C)  $\text{CA/TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5\text{BQ}$  na presença de  $8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{AA}$ .

Uma curva de calibração de corrente *versus* [H<sub>2</sub>AA] foi construída a partir de dados obtidos através de cronoamperometria. O potencial escolhido para realizar a eletro-oxidação em tampão B-R pH 7,0 foi 300 mV. A Figura 3(A) mostra a resposta obtida através de sucessivas adições de ácido ascórbico. Uma relação linear na faixa de concentrações compreendida entre  $1,5 \times 10^{-5}$  e  $2,90 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> foi constatada (B).



**Figura 3:** Estudo cronoamperométrico para o eletrodo CA/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>BQ em tampão Britton-Robinson pH 7,0 (A). Gráfico da corrente versus [H<sub>2</sub>AA] (B). E<sub>pa</sub> = 300 mV VS ECS.

Foi observado que quatro possíveis interferentes do ácido ascórbico em ambientes biológicos puderam ser identificados separadamente nas correspondentes faixas de concentração estudadas: ácido úrico (0,112 - 0,155 µmol L<sup>-1</sup>), dopamina (0,0474 - 0,187 µmol L<sup>-1</sup>), glicose (0,001 - 0,010 µmol L<sup>-1</sup>), NADH (0,0240 - 0,140 µmol L<sup>-1</sup>), claramente não modificaram a intensidade de pico anódico do H<sub>2</sub>AA 0,500 µmol L<sup>-1</sup> em tampão B-R pH 7,0.

## CONCLUSÕES

As propriedades electrocatalíticas do eletrodo modificado CA/TiO<sub>2</sub>/Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>BQ para oxidar ácido ascórbico são bastante satisfatórias e o sistema apresenta uma boa sensibilidade e seletividade para o ácido ascórbico.

**AGRADECIMENTOS:** CAPES e CNPq pela bolsa concedida.

## REFERÊNCIAS

- [1] GUSHIKEM Y., TOLEDO E.A.; “*Preparation of oxide-coated cellulose fibres Polymer*”, Polymers Interfaces and Emulsions, K. Esumi, Marcel Dekker Inc, New York, 1999.
- [2] RODRIGUES U. P. F., GUSHIKEM Y., GONÇALVES M. D., CACHICHI R. C., CASTRO S. C. Chem Mater. 8, 1996, 1375.
- [3] HOFFMANN A. A., “*Imobilização de Corantes no Material Híbrido Acetato de Celulose – Óxido de Titânio: Algumas Aplicações Eletroanalíticas*”, Dissertação de Mestrado. UFRGS. Porto Alegre, 2006.
- [4] ZARE H. R., NASIRIZADEH N., MAZLOUM ARDAKANI M., J. Electroanal. Chem. 577, 2005, 25-33.