



**CONVERSÃO ELETROQUÍMICA DE NANOPARTÍCULAS DE δ -FeOOH EM
NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA SOBRE ELETRODOS
IMPRESSOS DE CARBONO MODIFICADOS COM GRAFENO**

*Ana Luiza Hilário Kunert Ferreira, Mestranda em Química da UFVJM;
Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia - ICET. Teófilo Otoni, MG*

*Karoline Santos Nantes, Mestranda em Química da UFVJM, Instituto de Ciência,
Engenharia e Tecnologia - ICET. Teófilo Otoni, MG*

*André Santiago Afonso, Professor da UFVJM;
Instituto de Ciência, Engenharia e Tecnologia - ICET. Teófilo Otoni, MG*

ana.hilario@ufvjm.edu.br

RESUMO

O filme de Azul da Prússia foi sintetizado sobre um eletrodo impresso, a partir de uma dispersão de δ -FeOOH a 100 μ g/mL e uma solução de $K_3Fe(CN)_6$ a 0,4 Mm e de K_2SO_4 a 0,1M. Para isso, o método eletroquímico de Cronoamperometria foi utilizado, e os resultados analisados através de Voltametria Cíclica em K_2SO_4 . Os Eletrodos modificados com filme de Grafeno apresentaram a formação do azul da prússia com um potencial aplicado de até 1,2V, enquanto que os eletrodos comuns até 1,6V. Os resultados foram positivos, uma vez que o eletrodo modificado obteve picos redox com maiores valores de corrente e possibilitou a formação do AP em potenciais menores.

Palavras-chave: Azul da Prússia; Eletrodo impresso; Grafeno.

INTRODUÇÃO

O grafeno desperta enorme interesse para aplicações em dispositivos nanoeletrônicos e de biosensoriamento, por se tratar de uma estrutura bidimensional com excelentes



propriedades físico-químicas, mecânicas, ópticas e elétricas (NI et al., 2008). É classificado como um semicondutor, e devido a sua estrutura com hibridação sp^2 dos átomos de carbono, apresenta uma alta mobilidade de portadores de carga, o que promove uma cinética favorável de transferência de elétrons. Além disso, o grafeno tem extensa área de superfície específica, transparência óptica, alta condutividade térmica, boa resistência mecânica, flexibilidade, permeabilidade, e hidrofobicidade controláveis, é passível de funcionalização e de fácil produção, e possui excelente estabilidade eletroquímica (SANCHES, 2020).

Nesse contexto, entre os materiais de detecção eletroquímica disponíveis, destaca-se o azul da Prússia (AP) especialmente por: baixa toxicidade, facilidade de ser sintetizado, uma estrutura arquetípica de hexacianometalato única, canais abertos. O seu comportamento de fácil inserção/extração de íons e excelente desempenho eletroquímico com alta atividade catalítica atraem ampla atenção como modificador de eletrodo em campos de biossensores vestíveis (JIANG et al, 2021)

No presente trabalho, foi estudado a conversão eletroquímica de nanopartículas de δ -FeOOH em nanopartículas de AP sobre eletrodos impressos de carbono modificados com grafeno por métodos eletroquímicos utilizando um sistema de célula eletroquímica completa miniaturizada. Nessa estrutura tem-se a presença de um contra eletrodo e um eletrodo de trabalho compostos por carbono e de um eletrodo de pseudo-referência composto por prata metálica. Esse tipo de célula tem sido muito utilizado nos últimos anos devido ao seu baixo custo de produção e a redução de reagentes e amostras utilizados (SILVA et al., 2019).

METODOLOGIA

Foram feitos dois ensaios: um químico para a formação do AP e outro eletroquímico para avaliação dos potenciais de oxidação para conversão eletroquímica de Nanopartículas Magnéticas de Fe_3O_4 de 50nm e δ -FeOOH sintetizado de acordo com De Meira, F. H.

(DE MEIRA, 2020) em filmes de AP sobre eletrodo de trabalho, conforme descrito por Zhang, Qi (ZHANG et al., 2017).

Para o ensaio químico de formação do AP, cinco sistemas com diferentes composições foram avaliados: 1 (HCl a 0,1 M + $K_4Fe(CN)_6$ a 0,4M); 2 (Nano Partículas Magnéticas a 1mg/mL + $K_4Fe(CN)_6$ a 0,4M); 3 (HCl a 0,1 M + $K_4Fe(CN)_6$ a 0,4M + Nano Partículas Magnéticas a 1mg/ML); 4 (HCl a 0,1 M + $K_4Fe(CN)_6$ a 0,4M + δ -FeOOH a 1mg/mL); e 5 ($K_4Fe(CN)_6$ a 0,4M + δ -FeOOH a 1mg/mL). Essas amostras foram colocadas por 15 minutos no banho ultrassônico.

Para o ensaio eletroquímico, foram utilizados um potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT128N e células eletroquímicas de eletrodos impressos de carbono. Houve a modificação de alguns eletrodos de trabalho com um filme de grafeno a partir de 8 μ L de uma suspensão de 0,1mg/ML de Óxido de Grafeno Reduzido (Gor) da marca Fuel Cell Earth. Um ímã de Neodímio foi usado para fixar as partículas magnéticas no eletrodo de trabalho. Também foram usados os seguintes reagentes: dispersão de δ -FeOOH a 1mg/ML e 100ML/ML; solução de $K_3Fe(CN)_6$ a 0,4 Mm e de K_2SO_4 a 0,1M.

Posteriormente, os valores de potenciais de 2,0V; 1,8V; 1,6V; 1,4V e 1,2V foram testados em eletrodos comuns e modificados. Cada potencial foi aplicado por 450 segundos, seguido de um potencial de 0,0 V por 300 s para formação de AP. Em seguida, uma varredura cíclica de potencial de -0,5 V a 0,5 V a 0,1 V/s foi realizada. Os eletrodos foram lavados com K_2SO_4 a 0,1M, utilizando uma micropipeta volumétrica, e novamente foi submetido a uma varredura cíclica em K_2SO_4 a 0,1M.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O ensaio químico de formação de Azul da Prússia com as amostras 1 e 4 foi possível observar um gradual aparecimento da cor azul indicando a formação do AP, na amostra 3 a cor fica mais forte e esverdeada, indicando também a formação do verde prussiano. As demais amostras permaneceram inalteradas, como ilustrado na Figura 1.

Claramente, em princípio, H^+ foi o gatilho para dissolver rapidamente o Fe_3O_4 produzir Fe^{3+} e Fe^{2+} , que por sua vez formou AP ($Fe_4[Fe(CN)_6]_3$) e branco prussiano ($K_2Fe[Fe(CN)_6]$), respectivamente. (ZHANG et al., 2017).

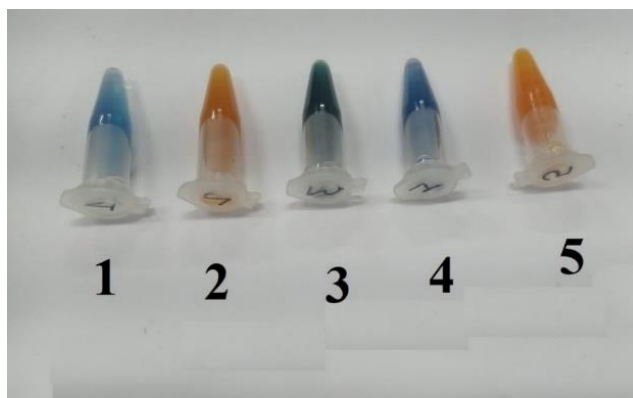


Figura 1. Resultado do ensaio químico para formação do AP. Fonte: autor, 2022.

Com a substituição das nanopartículas magnéticas de ferro por δ -FeOOH, constatou-se a formação do AP de forma semelhante ao encontrado no experimento descrito por Zhang, Qi, e colaboradores (ZHANG et al., 2017). Seguiu-se com os testes eletroquímicos, os quais revelaram que a concentração de δ -FeOOH a 1mg/mL não favoreceu a formação do AP, ao contrário do que aconteceu no trabalho de Zhang, Qi, e colaboradores (ZHANG et al., 2017). Já a diluição até a concentração de 100 μ g/mL propiciou a formação de bolhas de H^+ e consequentemente aparecimento do AP sobre o eletrodo de trabalho.

Neste contexto, nos testes que utilizaram δ -FeOOH a 100 μ g/mL foi possível notar a formação de picos redox que, de acordo com a literatura, são característicos do Azul da Prússia (TOSTA, 2015). Dessa forma, com Eletrodo comum nos potenciais de 1,8V e 1,6V os picos puderam ser observados entre a faixa de potenciais de 0,0V e 0,25V na Figura 2.a, o que não aconteceu para 1,4V e 1,2V. Já com Eletrodos modificados com Grafeno 1,8V; 1,6V; 1,4V e 1,2V apresentaram a formação dos picos redox, característicos do AP, ilustrados na Figura 2.b. Ainda em 1,6V e 1,4V são obtidos dois picos de oxidação e dois picos de redução conforme descritos na literatura, o segundo pico próximo aos potenciais 0,5V e 0,7V corresponde à reação reversível do Azul da Prússia solúvel em Verde de Berlim. (NECTOUX, 2015)

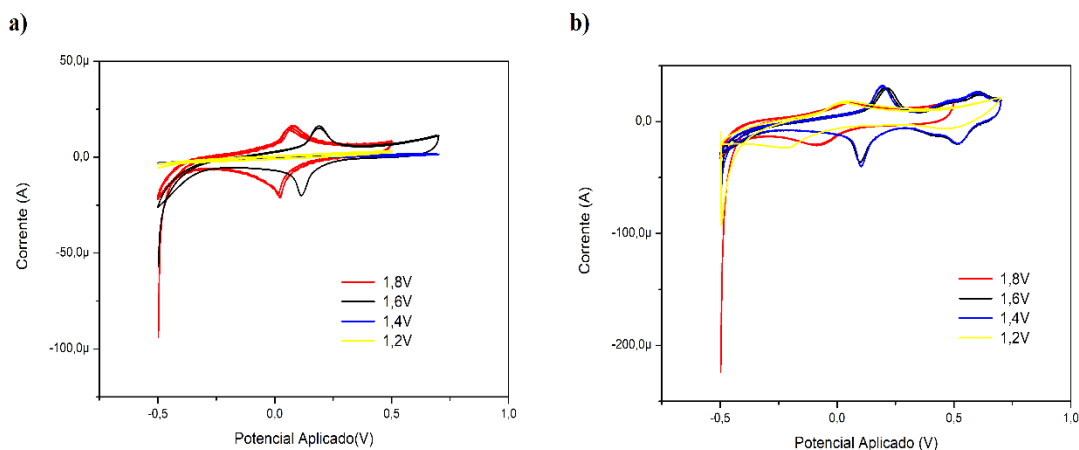


Figura 2. A) Gráfico obtido com Voltametria Cíclica em K_2SO_4 depois de Potencial inicial na Cronoamperometria de 1,8V; 1,6 V; 1,4V e 1,2V em Eletrodo comum. B). Gráfico obtido com Voltametria Cíclica em K_2SO_4 depois Potencial inicial na Cronoamperometria de 1,8V; 1,6V; 1,4V e 1,2V em Eletrodo modificado com Grafeno. Fonte: autor, 2023

CONSIDERAÇÕES FINAIS

A formação do Azul da Prússia utilizando o método proposto é viável, e a concentração de $\delta\text{-FeOOH}$ que a possibilita é de $100\mu\text{g/mL}$, reduzindo a quantidade utilizada e os custos do teste, uma vez que esse material é mais barato do que as nanopartículas magnéticas. A célula eletroquímica com eletrodo de trabalho de carbono impresso é capaz de produzir as condições necessárias para a formação do AP, em potencial de até 1,6V. Já o eletrodo de trabalho modificado, possibilita a mesma formação em potencial de até 1,2V. Esses resultados sugerem que a modificação com o filme de Grafeno causou uma redução no potencial necessário para formação do AP no sistema utilizado, visto que a sua estrutura possibilita uma maior resposta eletroquímica.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES, e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais - FAPEMIG (APQ-00607-22).



REFERÊNCIAS

JIANG, Yu, *et al.* “Recent Advances of Prussian Blue-Based Wearable Biosensors for Healthcare.” *Analytical Chemistry*, vol. 94, no. 1, 7 Dec. 2021, pp. 297–311, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.1c04420>. Accessed 02 Mar. 2023.

NI, Zhenhua *et al.* “Raman Spectroscopy and Imaging of Graphene.” *Nano Research*, vol. 1, no. 4, Oct. 2008, pp. 273–291, link.springer.com/article/10.1007/s12274-008-8036-1, <https://doi.org/10.1007/s12274-008-8036-1>.

SANCHES, Natalia Mendes. **Eletroquímica e propriedades estruturais do grafeno em bicamada on-chip**. 2020. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020. doi:10.11606/D.75.2020.tde-28082020-153801. Acesso em: 2023-03-07

SILVA, Roberval *et al.* “Metodologia Para Detecção Eletroquímica Qualitativa De Compostos Orgânicos Em Interfaces Petróleo/Água.” *Química Nova*, 2019, <https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170298>. Accessed 5 Oct. 2022.

ZHANG, Qi *et al.* “Electrochemical Conversion of Fe₃O₄ Magnetic Nanoparticles to Electroactive Prussian Blue Analogues for Self-Sacrificial Label Biosensing of Avian Influenza Virus H5N1.” *Analytical Chemistry*, vol. 89, no. 22, 2 Nov. 2017, pp. 12145–12151, <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b02784>. Accessed 29 Dec. 2022.

DE MEIRA, F. H.; RESENDE, S. F.; MONTEIRO, D. S.; PEREIRA, M. C. *et al.* **A Non-enzymatic Ag/δ-FeOOH Sensor for Hydrogen Peroxide Determination using Disposable Carbon-based Electrochemical Cells**. *Electroanalysis*, v. 32, n. 10, p. 2231-2236, 2020.

NECTOUX, Aline da Silveira. “Aplicações Analíticas Do Eletrodo Híbrido Modificado Acetato de Celulose/Grafite/Azul Da Prússia.” *Lume.ufrgs.br*, vol. 1, 2015, hdl.handle.net/10183/117615. Accessed 02 Mar. 2023.

TOSTA, Leandro Martins; DE MELLO, Maria Queiroz.” **COMPORTAMENTO ELETROCRÔMICO DE FILMES DE AZUL DA PRÚSSIA EM CARBONATO DE PROPILENO** “Dissertação Apresentada Ao Programa de Pós- Graduação Em Química Do Setor de Ciências Exatas Da Universidade Federal Do Paraná, 2008,. Accessed 02 Mar.2023.