

# Voltametria Cíclica – Aplicações ao Estudo de Mecanismos de Reacções Induzidas por Transferência Electrónica

M. FATIMA C. GUEDES DA SILVA\*

## INTRODUÇÃO

Dos diversos métodos dinâmicos em química electroanalítica, a voltametria cíclica é dos mais versáteis tendo mesmo suplantado a polarografia clássica, excepto em situações de química analítica pura (por exemplo, na determinação de constantes de estabilidade). Essa versatilidade, combinada com a facilidade de medida de parâmetros de interesse, faz com que ela seja largamente utilizada nomeadamente em química orgânica, química inorgânica ou bioquímica, no estudo de processos de adsorção, de transferência electrónica em eléctrodos semicondutores e em muitos outros tipos de processos dependentes do potencial. O registo em voltametria cíclica – usualmente denominado *voltamograma* – apresenta grande facilidade de interpretação quantitativa em termos termodinâmicos (potencial redox) e cinéticos (transferência de carga homogénea e heterogénea, reacções químicas acopladas). Por outro lado, o desenvolvimento de métodos numéricos modernos, em especial a simulação digital em voltametria cíclica, facilita o cálculo teórico dos voltamogramas em sistemas electroquímicos complexos.

## BASE EXPERIMENTAL

### O voltamograma cíclico

A voltametria cíclica consiste no varrimento de potencial de um eléctrodo de trabalho o qual se encontra mergulhado numa solução em repouso, medindo-se a corrente resultante. Dado ser impossível medir potenciais absolutos, o potencial deste eléctrodo é medido relativamente a um eléctrodo de referência – eléctrodo saturado de calomelanos, eléctrodo normal de hidrogénio, eléctrodo de prata/cloreto de prata etc.. O potencial aplicado entre o eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência pode ser considerado um *signal de excitação* e a corrente resultante pode ser tida como um *signal de resposta*.

O sinal de excitação do eléctrodo tem a forma indicada na Figura 1. Neste caso, o sinal de excitação compreende um varrimento linear de potencial no sentido positivo desde um valor inicial ( $E_i$ ) até um valor considerado como um potencial de retorno ( $E_{\lambda 1}$ ). A este valor a direcção do varrimento de potencial é invertida, ocorrendo então um novo varrimento linear de potencial, agora no sentido inverso, até um valor final ( $E_f$ ) que pode, ou não, coincidir com o valor inicial  $E_i$ . Este ciclo pode ser repetido; então,  $E_f$  é, de facto, um novo potencial de retorno,  $E_{\lambda 2}$ . Esta variação à descrição global de um varrimento de potencial pode dar informações importantes relativas ao mecanismo do processo de eléctrodo (ver adiante). A velocidade do varrimento do potencial,  $v = dE / dt$  ( $V s^{-1}$ ) é uma variável extremamente importante pois é ela que determina a escala de tempo da experiência.

### Transporte de massa

Em reacções de eléctrodo são normalmente considerados três modos de transferência de massa: a *migração*, a *convecção* e a *difusão*.

O transporte de massa por migração resulta de forças exercidas por um campo eléctrico em partículas carregadas. A convecção surge devido a efeitos térmicos, mecânicos ou quaisquer outras perturbações da solução, e ainda devido a variações de

densidade perto da superfície do eléctrodo. A difusão é o processo de transferência de massa mais largamente estudado e ocorre como resultado de gradientes de concentração.

Em voltametria cíclica pretende-se que o transporte de massa se dê apenas por *difusão*. Por este motivo, a solução contendo a espécie electroactiva encontra-se em repouso (elimina-se assim a *convecção*), e o fenómeno da *migração* é eliminado com a utilização de um electrólito-suporte. Este, ao mesmo tempo que previne a migração da espécie em estudo, assegura a condutividade da solução. Os sais de metais alcalinos (para soluções aquosas) e os sais de tetrabutylamónio (para soluções não-aquosas) são os electrólitos-suporte mais usuais e encontram-se sempre a uma concentração muito mais elevada (0,1-0,2 M) relativamente à da espécie em estudo ( $10^{-3}$  -  $10^{-5}$  M).

### Corrente faradaica e corrente não-faradaica

Denomina-se *corrente faradaica* a corrente baseada na transferência de carga heterogénea na interface eléctrodo-solução. Existe uma outra corrente, a *corrente capacitiva*, que não é faradaica, e que resulta da separação de cargas na dupla camada entre o eléctrodo e a solução sem ocorrer, portanto, transferência electrónica. Ao registo da corrente resultante em função do potencial aplicado, por

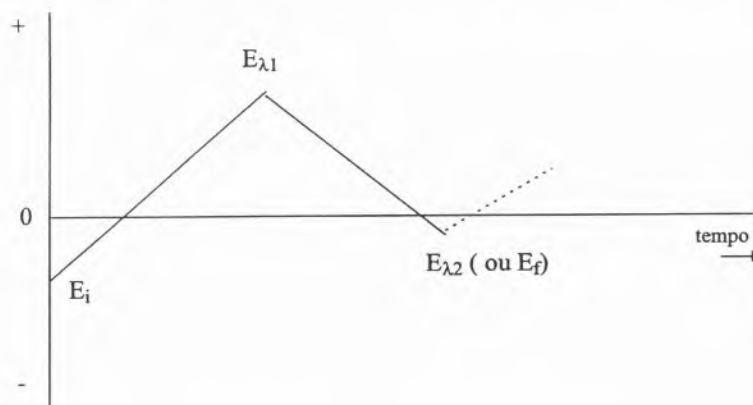


Fig. 1- Programação de potencial (sinal de excitação) em voltametria cíclica.

meio de equipamento adequado, dá-se o nome de *voltamograma cíclico*.

### A célula electroquímica. Equipamento. Eléctrodos

Em sistemas altamente condutores e com correntes muito baixas, é suficiente a utilização de dois eléctrodos, um eléctrodo de trabalho e um de referência, para as medições voltamétricas. No entanto, quando as correntes são elevadas e/ou a condutividade das soluções é muito baixa, como é o caso dos solventes apróticos, para uma corrente  $i(t)$  no sistema existe uma diferença entre o potencial aplicado ao eléctrodo de trabalho,  $E_{apl}(t)$ , e o potencial sentido por ele,  $E(t)$ . Esta é resultante da resistência interna da solução ( $R$ ) e denomina-se *queda óhmica de potencial*,  $i(t)R$  (equação 1).

$$E(t) = E_{apl}(t) - i(t) R \quad (1)$$

Estes efeitos são parcialmente evitados utilizando *células de três eléctrodos* e recorrendo a *potenciostatos*. Segundo esta configuração geral, representada na Figura 2, a corrente passa entre um eléctrodo auxiliar, ou contra-eléctrodo (c.e.), e o eléctrodo de trabalho (e.t.) e praticamente não passa corrente no eléctrodo de referência (e.r.) devido à sua elevada impedância. De modo a minimizar a resistência da solução existente entre o

eléctrodo de trabalho e o eléctrodo de referência, aproxima-se este tanto quanto possível daquele, por meio de um *capilar de Luggin* (o que exige um desenho apropriado da célula electroquímica). O controlo potenciostático vai assegurar que o potencial no eléctrodo de trabalho, relativamente ao eléctrodo de referência, seja igual ao potencial aplicado por meio de um gerador de ondas.

Para o estudo de processos catódicos, o eléctrodo de trabalho possivelmente mais utilizado, em especial em determinações em solução aquosa, é o eléctrodo de gota suspensa de mercúrio o qual apresenta, como vantagens principais, um elevado sobrepotencial para a libertação de hidrogénio e uma grande facilidade de renovação da sua superfície (cada voltamograma cíclico é traçado numa gota nova); no entanto, o mercúrio é oxidado a potencial muito baixo. Para estudos de processos anódicos, e também catódicos, são utilizados preferencialmente materiais inertes – platina, ouro ou carbono vítreo – com diferentes configurações (disco, fio, anel).

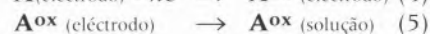
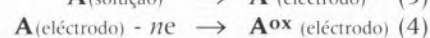
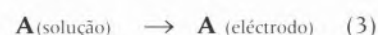
### Reacção de eléctrodo em voltametria cíclica

O processo faradaico mais simples é a transferência de carga heterogénea de uma espécie electroactiva  $A$  para o eléctrodo (ou vice-versa)

sendo  $A$  oxidado (ou reduzido) a  $A^{ox}$  (ou  $A^{red}$ ) – mecanismo de transferência electrónica (tipo E). A equação geral



é, de facto, composta pelos três seguintes processos individuais:



Estes são processos com velocidades finitas e, do ponto de vista eléctrico, correspondem a reacções que ocorrem em série. O fluxo global de electrões, e que dá lugar à corrente voltamétrica, pode ser limitado pela reacção de transferência de carga heterogénea (equação 4) ou pelas reacções de transferência de massa (equação 3 e/ou equação 5).

A reacção de transferência de carga heterogénea é descrita pela equação de Butler-Volmer (equação 6), em que  $k^0$  representa a constante de velocidade heterogénea,  $\alpha$  é o coeficiente de transferência<sup>1</sup>,  $E^0$  o potencial padrão,  $A$  a área do eléctrodo,  $C$  a concentração da espécie  $A$  ou da espécie  $A^{ox}$  à superfície do eléctrodo e ao longo do tempo,  $F$  a constante de Faraday e  $n$  o número de electrões permutados.

$$i = n F A C_A(0,t) k^0 \exp[-\alpha n F (E - E^0)/RT] - n F A C_{A^{ox}}(0,t) k^0 \exp[(1-\alpha)n F (E - E^0)/RT] \quad (6)$$

Devido ao facto de ocorrerem diferenças entre as concentrações à superfície do eléctrodo e as concentrações no seio da solução das espécies  $A$  e  $A^{ox}$ , surge um gradiente de concentração que dá lugar à difusão das espécies. A distribuição de concentração ao longo do tempo na camada de difusão em expansão pode ser dada pelas leis de Fick (equações 7 e 8), representando  $D$  o coeficiente de difusão da espécie e  $x$  a distância ao eléctrodo; a primeira lei (equação 7) indica que a corrente é, em qualquer instante, proporcional ao gradiente de concentração – sendo por-

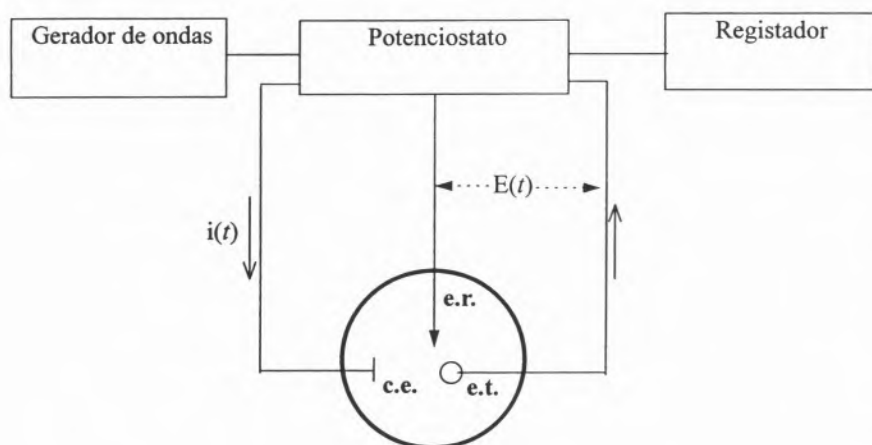


Fig. 2 - Diagrama de instrumentação básica em voltametria cíclica.

tanto determinado pelo, declive da curva  $C$  vs.  $x$  —, e a segunda (equação 8) traduz a distribuição da concentração ao longo do tempo.

$$i = n F A D (\delta C / \delta x) \quad (7)$$

$$\delta C / \delta t = D (\delta^2 C / \delta x^2) \quad (8)$$

Consequentemente, a corrente medida à superfície do eléctrodo de trabalho tem duas contribuições: uma para a transferência de carga heterogénea (equação 6) e outra para o transporte de massa (equação 7). Descrever-se-ão agora as situações limite usuais: o caso *reversível* e o caso *irreversível*.

#### Caso reversível

Um processo reversível é um processo no qual a velocidade de transferência de carga heterogénea é tão elevada que se estabelece um equilíbrio dinâmico à superfície do eléctrodo. Neste caso a equação de Butler-Volmer reduz-se à equação de Nernst (equação 9) uma vez que as concentrações de superfície  $C_A(0,t)$  e  $C_{A^{ox}}(0,t)$  dependem apenas do potencial do eléctrodo e não de efeitos cinéticos heterogéneos.

$$E = E^0 - (RT / nF) \ln (C_{A^{ox}} / C_A) \quad (9)$$

Por seu lado, dado que a experiência é levada a cabo num eléctrodo estacionário e numa solução em repouso, a corrente é apenas influenciada pela *difusão*.

O voltamograma cíclico da Figura 3(A), corresponde ao processo descrito pela equação 2. O voltamograma representado é hipotético e poderá ser considerado como o *signal de resposta* ao *signal de excitação* esquematizado na Figura 1; a velocidade de varrimento de potencial,  $v$ , é de  $0,10 \text{ V s}^{-1}$  e este decorre inicialmente no sentido positivo. Na Figura 3(B) representam-se ainda os perfis de concentração para as espécies **A** e **A<sup>ox</sup>** aos potenciais (*a*, *b*, *c* ou *d*) indicados no voltamograma cíclico. A intensidade de corrente depende de duas contribuições predominantes, uma devida à reacção de transferência electrónica à superfície do eléctrodo, e a outra devida ao transporte da espécie electroactiva para esta superfície. A velocidade de transferência electrónica será tanto maior quanto maior for  $E$  e o mesmo sucede à intensidade de corrente respectiva que, como indicado pela equação 6, aumenta exponencialmente com o potencial (fase ascendente do voltamograma). No entanto, a electrólise que ocorre no

eléctrodo faz decrescer a concentração de **A** à sua superfície uma vez que a experiência decorre num eléctrodo estacionário e numa solução em repouso, sendo o único meio de transporte de reagente a difusão (processo lento). Consequentemente, não é possível manter um perfil de concentração de estado-estacionário à superfície do eléctrodo ocorrendo um aumento da espessura da camada de difusão com um consequente decréscimo do gradiente de concentração. Por outras palavras, a distância média que as moléculas de **A** têm de percorrer para atingir a superfície do eléctrodo aumenta e a velocidade de transporte de massa (difusão) diminui (equação 7), tornando-se este o passo limitante do processo para valores de  $E$  suficientemente elevados. É este efeito que faz com que a corrente não aumente indefinidamente com o potencial, mas atinja um máximo; a diminuição do gradiente de concentração e, portanto, da velocidade de transporte de massa torna-se o factor predominante e a corrente decai. Uma concentração razoável de **A<sup>ox</sup>** foi entretanto gerada à superfície do eléctrodo e quando a direcção do varrimento do potencial é invertida ocorrem fenómenos análogos.

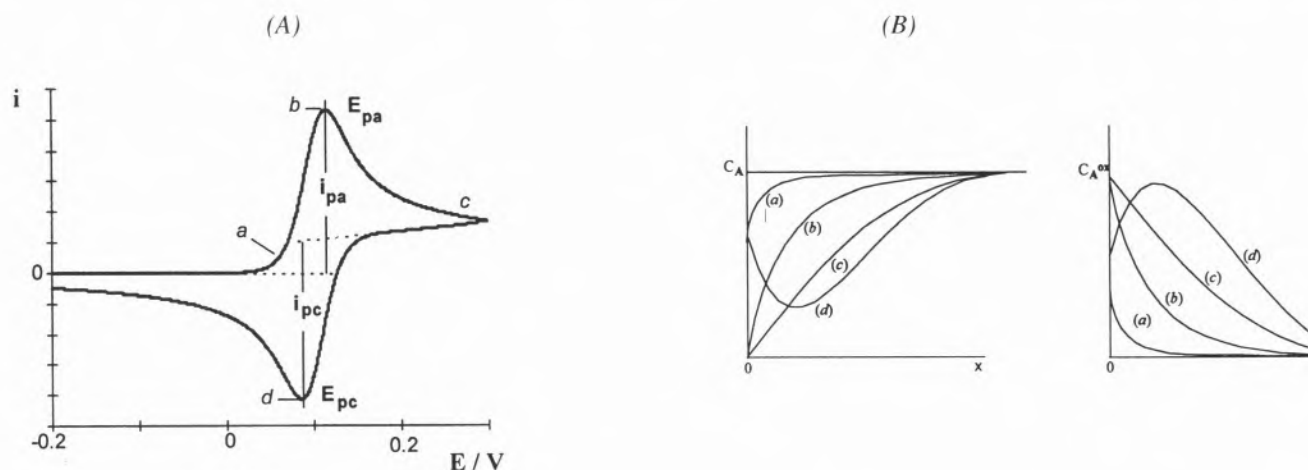


Fig. 3 - (A) Voltamograma cíclico (hipotético) para a oxidação reversível de uma espécie **A**. Varrimento de potencial no sentido positivo, iniciado ao valor de  $-0,2 \text{ V}$ , e à velocidade de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

(B) Perfis de concentração para o voltamograma hipotético (A).



Os parâmetros de interesse em qualquer voltametria cíclica são a corrente de pico anódico  $i_{pa}$ , a corrente de pico catódico,  $i_{pc}$ , o potencial de pico anódico,  $E_{pa}$ , e o potencial de pico catódico,  $E_{pc}$ .

Os sistemas electroquímicos reversíveis apresentam certas características as quais podem servir de critérios de diagnóstico. Em particular,

- O potencial redox  $E^0$  está centrado entre  $E_{pc}$  e  $E_{pa}$  (equação 10).

$$E^0 = (E_{pc} + E_{pa}) / 2 \quad (10)$$

- O número de electrões transferido na reacção de electrodo,  $n$ , pode ser determinado pela separação entre os potenciais dos picos (equação 11); portanto, para um processo monoelectrónico, a separação entre os potenciais dos picos anódico e catódico deverá ser de, aproximadamente, 0,059 V.

$$E = E_{pa} - E_{pc} \cong 0,059 / n \quad (11)$$

Como consequência desta relação, o potencial redox  $E^0$  é independente da velocidade de varrimento de potencial e da concentração da espécie electroactiva.

- A corrente de pico é descrita pela equação de Randles-Sevcik (equação 12).

$$i_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (12)$$

em que  $i_p$  é a corrente de pico (Amperes),  $A$  é a área do electrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $n$  é o número de electrões,  $D$  é o coeficiente de difusão da espécie ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $C$  a concentração ( $\text{mol cm}^{-3}$ ) e  $v$  a velocidade de varrimento de potencial ( $\text{V s}^{-1}$ ). Observe-se, ainda, que a corrente de pico é directamente proporcional à concentração e ao factor  $v^{1/2}$ ; neste caso, uma representação gráfica da corrente de pico em função deste último parâmetro, sendo  $A$ ,  $C$  e  $D$  conhecidos, poderá dar acesso ao conhecimento do número  $n$  de electrões envolvidos no processo. De modo mais

simples, e para evitar o conhecimento prévio de  $A$  e de  $D$  (nem sempre fáceis de determinar), é possível comparar, num mesmo ensaio (desnecessário saber  $A$ ), a corrente de pico do composto em estudo com a de um outro do mesmo tipo (valores de  $D$  semelhantes), para o qual já seja conhecido o valor de  $n$  (equação 13).

$$\frac{(i_p/C)_{\text{composto}}}{(i_p/C)_{\text{padrão}}} = \frac{(n)_{\text{composto}}^{3/2}}{(n)_{\text{padrão}}^{3/2}} \quad (13)$$

- A razão entre a corrente de pico catódico e a corrente de pico anódico é unitária (equação 14)

$$i_{pc} / i_{pa} = 1 \quad (14)$$

Os processos de medição destas quantidades estão ilustrados na Figura 3A, mas em sistemas complexos esta tarefa pode ser bem difícil, tendo sido propostos vários critérios para a sua medição.

#### Casos irreversível e quase-reversível

A irreversibilidade electroquímica resulta de uma transferência electrónica lenta entre as espécies redox e o electrodo de trabalho, sendo portanto a reacção de electrodo controlada pela velocidade de transferência de carga heterogénea ( $k^0$ ). Nestas condições, não é válida a equação de Nernst e não são aplicáveis os critérios definidos nas equações 10 - 13 (Figura 4c).

Os pares redox que apresentam uma separação entre os potenciais de pico catódico e anódico que aumenta com a velocidade de varrimento de potencial denominam-se, usualmente, de quase-reversíveis. Nestes casos tanto o processo de transferência de carga heterogénea como o de transporte de massa determinam a corrente e a equação de Nernst é satisfeita de forma parcial (Figura 4b).

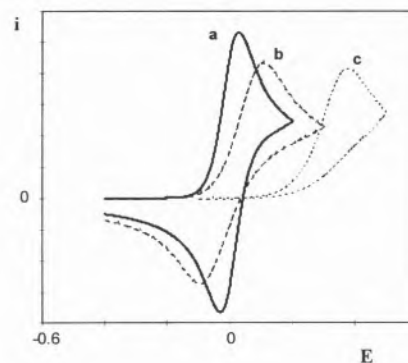


Fig. 4- Voltamogramas cíclicos (hipotéticos) para uma reacção de transferência electrónica reversível (a,  $k^0 = 1 \text{ cm s}^{-1}$ ), quase-reversível (b,  $k^0 = 1,25 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ ) e irreversível (c,  $k^0 = 6,25 \times 10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ ).

#### TRANSFERÊNCIA ELECTRÓNICA COM REACÇÕES QUÍMICAS ACOPLADAS

As elevadas potencialidades da voltametria cíclica reflectem-se na análise de sistemas em que ocorrem reacções químicas acopladas à transferência electrónica, sendo este método adequado à caracterização qualitativa e quantitativa destas reacções. No entanto, a variedade e a complexidade de alguns sistemas obriga à análise teórica de voltamogramas cíclicos, a qual pode ser efectuada através da simulação digital das curvas voltamétricas.

As reacções químicas induzidas por transferência electrónica envolvem, com frequência, ruptura ou formação de ligações químicas — *e.g.*, ruptura heterolítica ou homolítica de ligações N-H, C-H ou metal-H induzidas por via anódica ou catódica, respectivamente; formação de ligações N-H ou C-H induzidas catodicamente; adição ou dissociação de ligandos ao centro metálico de coordenação, etc. —, por vezes segundo processos electrocatalíticos, embora ocorram outros tipos de reacções, designadamente rearranjos estruturais (por exemplo, isomerização *cis* / *trans* em complexos metálicos).

Os sistemas que a seguir se des-

crevem brevemente, um dos quais electrocatalítico e envolvendo a quebra e formação de ligações químicas induzidas por via anódica, foram estudados no nosso laboratório (no Centro de Química Estrutural, IST) e ilustram algumas virtualidades dos métodos voltamétricos, embora apresentando uma considerável complexidade analítica. Todos eles foram testados por simulação computacional das curvas voltamétricas, considerando-se um determinado mecanismo como *ajustado* quando se observou coincidência entre os voltamogramas simulados e os experimentais, numa gama vasta de velocidades de varrimento.

#### a) Isomerização Electroinduzida

Os complexos nitrílicos de rénio(I),  $[\text{ReCl}(\text{NCR})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$  ( $\text{R}$  = alquilo ou arilo), podem ser obtidos nas formas isoméricas *cis* e *trans* (Figura 5) e o comportamento electroquímico destes dois isómeros foi estudado por voltametria cíclica em eléctrodos de disco de platina (diâmetro = 0,5 mm), à temperatura de 0°C e em soluções de tetra-hidrofurano usando  $[\text{NBu}_4][\text{BF}_4]$  como electrólito suporte.

Cada série destes compostos apresenta duas ondas anódicas sucessivas, monoelectrónicas e reversíveis a velocidades de varrimento de potencial suficientemente elevadas. Enquanto a primeira destas ondas surge a um potencial de oxidação claramente dependente do tipo de isómero (os *trans* são mais fáceis de oxidar do que os *cis* em cerca de 200 mV) o potencial da segunda onda ocorre a valores análogos para os

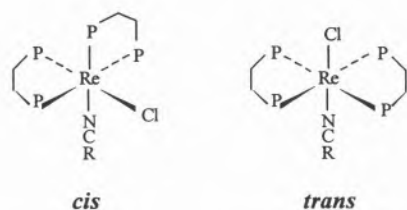


Fig. 5 - Isómeros *cis* e *trans* dos complexos neutros de rénio e nitrilo,  $[\text{ReCl}(\text{NCR})(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$ .

dois isómeros. Para o caso particular do complexo com  $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{Me}-4$ , sobre o qual incidiu o estudo mecanístico da isomerização electroinduzida, os valores de potencial de oxidação, relativos ao eléctrodo saturado de calomelanos, para os dois isómeros são os seguintes:

– isómero *trans*:  ${}^{\text{I}}E^\circ = -0,31$  e

${}^{\text{II}}E = 0,67$  V.

– isómero *cis*:  ${}^{\text{I}}E^\circ = -0,13$  e

${}^{\text{II}}E = 0,70$  V.

À escala de tempo da voltametria cíclica e para velocidades de varrimento de potencial suficientemente baixas, a primeira onda anódica do isómero *cis* apresenta-se reversível se a inversão da direcção do varrimento do potencial ocorrer a um valor situado entre as duas ondas anódicas (nesta gama de potencial a espécie monocatiónica, *cis*<sup>+</sup>, é estável); se essa inversão ocorrer após a formação da segunda onda anódica do complexo, isto é, após a geração de *cis*<sup>2+</sup>, o varrimento de potencial subsequente mostra claramente que ocorreu a conversão do isómero *cis* no *trans*, conforme ilustrado na Figura 6.

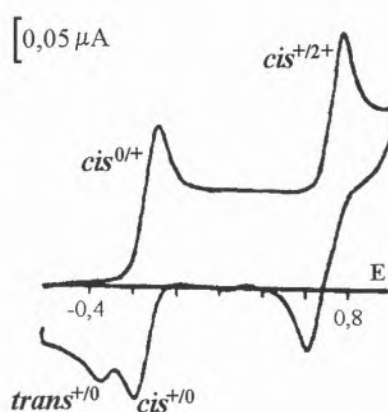
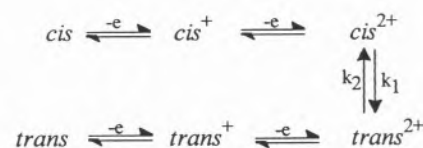
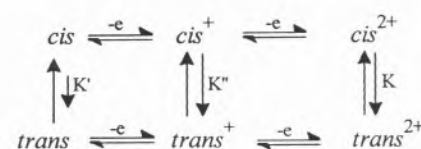


Fig. 6 - Voltamograma cíclico para o complexo *cis*- $[\text{ReCl}(\text{NCC}_6\text{H}_4\text{Me}-4)(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$  (concentração = 0,96 mM) traçado em soluções de  $[\text{Bu}_4\text{N}][\text{BF}_4]$  0,2 M em tetra-hidrofurano, em eléctrodo de disco de platina ( $d = 0,5$  mm), à temperatura de 0 °C e à velocidade de varrimento de potencial de 0,2 V s<sup>-1</sup>.



Esquema 1

A sequência reaccional compatível com as observações experimentais pode ser descrita pelo esquema 1 no qual a conversão de isómeros só é possível de ocorrer ao nível das espécies dicatiónicas. Este mecanismo foi confirmado por simulação digital dos voltamogramas cíclicos obtidos para o complexo nitrílico em causa, tendo o estudo sido realizado para diferentes velocidades de varrimento de potencial e diferentes concentrações do complexo em solução; deste modo, foi possível determinar as constantes de velocidade de reacção de isomerização,  $k_1 = 5,6 \text{ s}^{-1}$  e  $k_2 = 1,0 \text{ s}^{-1}$ .



Esquema 2

Embora o mecanismo descrito no esquema 1 seja o único compatível com os resultados experimentais, a situação cinética mais geral é a representada pelo esquema 2. O facto de  $\Delta G^\circ$  ser zero para cada círculo termoquímico representado, possibilitou o cálculo das constantes formais de equilíbrio ( $K'$ ,  $K''$  e  $K = k_1/k_2$ ) e permitiu decidir se a não ocorrência de conversão geométrica ao nível das espécies neutras e monocatiónicas se devia a motivos termodinâmicos ou cinéticos. Para o complexo nitrílico referido,

i)  $K' = 6,9 \cdot 10^{-4}$ : *trans* é termodinamicamente instável relativamente a *cis* e portanto a formação do primeiro só poderá ocorrer sob controle cinético;

ii)  $K'' = 1,5$ : *trans*<sup>+</sup> é apenas ligeiramente mais estável do que *cis*<sup>+</sup> e aumenta a sua estabilidade com a oxidação subsequente ( $K = k_1/k_2 = 5,6$ ). No entanto, devido à elevada estabilidade das espécies *cis*<sup>+</sup> e *trans*<sup>+</sup>, comprovada experimentalmente, a barreira de activação para a isomerização deve ser, a este nível, muito elevada (cinética lenta) e bem menor do que a das espécies dicatiónicas (interconversão rápida).

Este tipo de estudo foi ainda estendido aos isómeros *cis* e *trans* dos complexos dinitrílicos de rénio,  $[\text{Re}(\text{NCR})_2(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]^+$  (R = alquilo ou arilo), os quais apresentam um comportamento electroquímico muito semelhante, onde a sua di-oxidação resulta num aumento da estabilidade termodinâmica e cinética dos isómeros *trans*. O comportamento descrito pode ser interpretado com base em propriedades electrónicas e estruturais dos complexos.

### b) Catálise redox

É já conhecida a ocorrência natural do vanádio, em especial nos fungos *Amanita* (*e.g.*, *Amanita muscaria*) tendo já sido isolado, a partir destes fungos, um complexo de vanádio(IV) octacoordenado, designado por *Amavadina*, de formulação  $\text{V}(\text{HIDPA})_2]^{2-}$  [HIDPA = forma básica do ácido L-N-hidroxi-imino-2-dipropiónico,  $\text{HON}(\text{CHCH}_3\text{COOH})_2$  tendo a estrutura do seu modelo  $[\text{V}(\text{HIDA})_2]^{2-}$  [HIDA = forma básica do ácido N-hidroxi-iminodiacético] 2 sido comprovada por difracção de raios-X. O estudo do seu comportamento electroquímico foi efectuado por voltametria cíclica em soluções aquosas de KCl 0,2 M, com eléctrodos de disco de platina.

Os complexos de vanádio, modelos da *Amavadina*, sofrem uma oxidação monoelectrónica reversível, de V(IV) a V(V), e têm a possibilidade de actuar como mediadores de transferência electrónica na oxidação electrocatalítica de tióis tais como a cisteína  $[\text{HSCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}]$  ou o ácido mercaptoacético  $(\text{HSCH}_2\text{COOH})$ .

A natureza catalítica das ondas anódicas é evidenciada pelo aumento da intensidade da corrente de pico anódico na presença de quantidades crescentes de tiol (Figura 7) para o qual, na ausência do sistema de vanádio, não se observou qualquer oxidação directa. Este aumento de corrente resulta da oxidação do com-

para uma concentração de tiol relativamente elevada, *i.e.*, para uma concentração de tiol igual ou superior a 4 vezes a concentração do complexo de vanádio, a corrente de pico anódico do complexo de V(IV) estacionou;

ii) a ausência de efeito de saturação com o aumento da velocidade de varrimento de potencial.

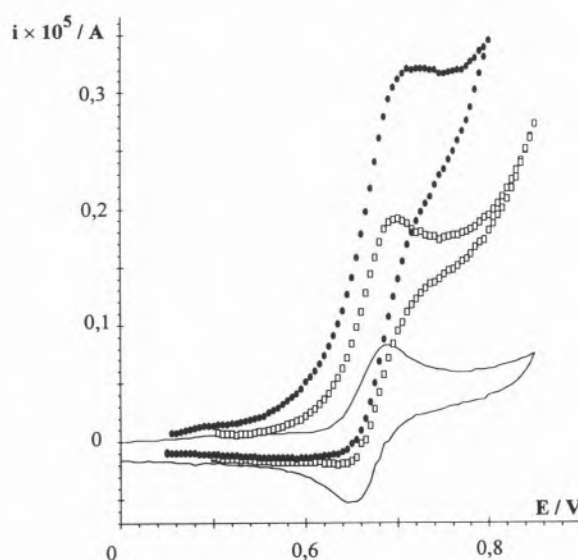


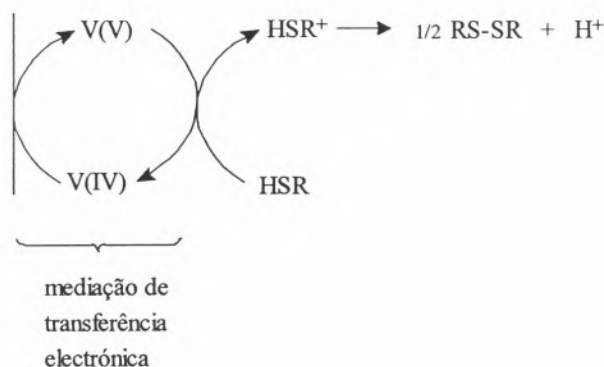
Fig. 7- Voltamogramas cíclicos para o complexo de vanádio  $[\text{V}(\text{HIDA})_2]^{2-}$  (—) e para os sistemas complexo de vanádio / ácido mercaptoacético 1:1 (□) e 1:2 (●), traçados em eléctrodo de disco de platina ( $d = 0,5 \text{ mm}$ ) em soluções aquosas de KCl 0,2 M e á velocidade de varrimento de potencial de  $0,2 \text{ V s}^{-1}$ .

plexo de V(IV) regenerado em meio homogéneo através da oxidação do tiol pelo complexo de V(V) formado por oxidação anódica do V(IV). Por electrólise anódica a potencial controlado, à escala preparativa, dos tióis, HSR, obtêm-se os compostos RS-SR, resultantes da perda de  $\text{H}^+$  e acoplamento SS, com um consumo total de carga correspondente às exigidas pela oxidação do complexo de vanádio e do tiol. O processo catalítico pode ser descrito pelo Esquema 3.

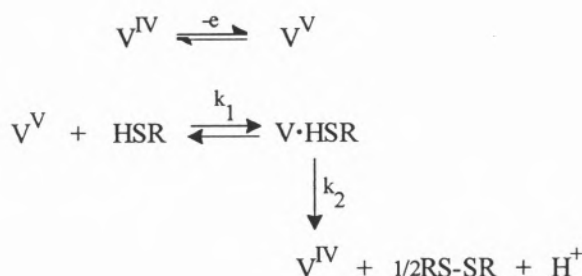
O estudo voltamétrico deste sistema com a velocidade de varrimento de potencial e com a concentração de tiol em solução permitiu observar:

i) uma supressão do aumento da actividade catalítica do mediador

Os resultados experimentais obtidos levaram à consideração de um mecanismo de tipo Michaelis-Menten, tal como descrito no esquema 4, envolvendo a formação de um complexo intermediário entre o V(IV) e o tiol (reacção 1) seguida da sua conversão nos produtos de oxidação do tiol e da redução do vanádio (regeneração do complexo inicial de V(IV), reacção 2). Assim, enquanto para baixas concentrações de tiol a velocidade do processo é limitada pela reacção lenta entre o complexo de V(V) e o tiol (reacção 1), para elevadas concentrações deste substrato a velocidade do processo é unicamente dependente da regeneração do complexo de V(IV) (reacção 2).



Esquema 3



Esquema 4

Este mecanismo foi confirmado por simulação digital dos voltamogramas cíclicos para todas as velocidades de varrimento de potencial e todas as concentrações de substrato utilizadas.

Este trabalho demonstrou, pela primeira vez, o envolvimento de um mecanismo Michaelis-Menten, tipicamente enzimático, num processo de catálise redox. Por outro lado, ele suporta a hipótese de a *Amavadin*a se encontrar envolvida num eventual processo de protecção/defesa dos tecidos biológicos através da sua regeneração por estabelecimento de ligações por pontes de enxofre entre cadeias proteicas.

Conforme se pretendeu ilustrar, embora de forma muito sucinta, a voltametria cíclica tem-se revelado como uma técnica extremamente eficiente para a caracterização de mecanismos de processos de electrodo envolvendo reacções químicas

induzidas por transferência electrónica. Em particular, os métodos de quantificação por meio de programas de simulação têm-se tornado uma técnica de uso crescente e actual mesmo para electroquímicos com treino matemático não especializado.

Apesar de se encontrar fora do âmbito deste artigo, é de referir a voltametria cíclica com ultramicroelectrodos (electrodos com dimensão da ordem do micrómetro) que possibilitam o estudo de rápidas transferências electrónicas e reacções químicas acopladas (são possíveis com estes electrodos velocidades de varrimento da ordem de várias centenas de milhares de volt por segundo) e permitindo aplicações em novos campos, designadamente, em meios de baixa conductividade (nomeadamente sem electrólito-suporte adicionado) e como sensores "in vivo" em medicina.

\* Universidade Lusófona de Humanidades e Tecnologias, Campo Grande, 1700 Lisboa e Complexo I, Instituto Superior Técnico, Av. Rovisco Pais, 1096 Lisboa codex  
E-mail: pcmguedes@alfa.ist.utl.pt

<sup>1</sup> Surge devido ao facto de apenas uma fracção da energia fornecida ao sistema (sob a forma de potencial aplicado) baixar a barreira de energia de activação. Os seus valores variam entre 0 e 1 sendo frequentemente tomados como 0,5.

<sup>2</sup> Grupo do Prof. J.J.R. Fraústo da Silva, Centro de Química Estrutural, IST.

#### BIBLIOGRAFIA

- Voltametria Cíclica,**  
Donald T. Sawyer, Julian Roberts Jr., *Experimental Electrochemistry for Chemists*, John Wiley & Sons, N. Y., 1974.
- A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, N. Y., 1980.
- R. N. Adams, *Electrochemistry at Solid Electrodes*, Marcel Dekker, N. Y., 1969.
- Jürgen Heinze, *Angew. Chem.*, **23** (1984) 831.
- Dennis H. Evans, *J. Chem. Ed.*, **60**, (1983) 290.
- Garry A. Mabbott, *J. Chem. Ed.*, **60** (1983) 697.
- Peter T. Kissinger, William R. Heineman, *J. Chem. Ed.*, **60** (1983) 702.
- James J. Van Benschoten, Jane Y. Lewis, William R. Heineman, Daryl A. Roston, Peter T. Kissinger, *J. Chem. Ed.*, **60** (1983) 772.
- D. K. Gosser Jr., F. Zhang, *Talanta*, **38** (1991) 715.
- Reacções Induzidas por Transferência Electrónica**,  
A.J.L. Pombeiro, *New. J. Chem.*, **21** (1997) 649.
- M. Fátima C. Guedes da Silva, João J. R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, Christian Amatore, Jean-Noël Verpeaux, *Organometallics*, **13** (1994) 3943.
- M. Fátima C. Guedes da Silva, João J. R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, Christian Amatore, Jean-Noël Verpeaux, *Inorg. Chem.*, **37** (1998) 2344.
- M. Fátima C. Guedes da Silva, J. Armando L. da Silva, João J. R. Fraústo da Silva, A.J.L. Pombeiro, Christian Amatore, Jean-Noël Verpeaux, *J. Am. Chem. Soc.*, **118** (1996) 7568.