

**XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE  
ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA**

**XVII SIBEE**

**19 a 23 de abril de 2009  
Fortaleza - Ceará  
Ponta Mar Hotel**



## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO E ELETROANALÍTICO DA REDUÇÃO DE FE(III) PELO ÁCIDO GLUCURÔNICO

Lúcio. L. Barbosa<sup>1</sup> (PQ), Luiz A. Colnago<sup>1</sup> (PQ), Luiza M. S. Nunes<sup>1</sup> (PG), Paulo F. Cobra (IC)

<sup>1</sup> Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos, SP, Brasil;

<sup>2</sup> Instituto de Química, USP, São Carlos, SP, Brasil;

**RESUMO:** O ácido glucurônico (HG) é um dos principais compostos presentes em processos de bio-transformação, atuando especialmente em mecanismos de oxidação e redução de plantas ricas em ferro. Nesse sentido, este trabalho mostra estudos espectrofotométricos e eletroanalíticos para complexação de Fe(III) com HG. Os resultados obtidos por titulação potenciométrica e por espectrofotometria UV-Vis permitiram propor a formação de complexo  $Fe(HG)_3$ , o qual absorve em  $\lambda=351$  nm. A sensibilidade do método para determinação de Fe(III) usando ácido glucurônico foi 1,1  $\mu\text{g/ml}$ . O HG age como agente redutor, reduzindo 30% da concentração Fe(III) a Fe(II) em apenas 8 dias. Estudos voltamétricos mostram um pico de redução bastante catódico do complexo em -1.35 V e de oxidação do ferro no potencial de aproximadamente -0.5 V, o pico de redução observado corrobora com o resultado obtido por UV-Vis com respeito à formação de complexo, pois  $E_{red}$  foi deslocado de forma bem significativa para valores mais negativos.

**Palavras-Chave:** ácido glucurônico, agente redutor, ferro(III)

### INTRODUÇÃO

É importante investigar a complexação de íons metálicos por ligantes orgânicos pelo fato de que a vida das plantas e outros organismos dependem de tais espécies e dos processos redox envolvidos, uma vez que muitas espécies do solo são formadas tanto por meio de processos de bio-transformação da matéria orgânica como por rotas das plantas [1]. Estudos recentes mostram formação de complexos estáveis do íon Fe(III) com o ácido etilendiaminotetraacético-EDTA e sorbitol [2].

Atualmente, a capacidade de redução de Fe(III) por algumas plantas é bem conhecida [3,4]. Vários trabalhos envolvem estudos de estequiometria, processos de complexação e redução de íons metálicos por meio do ácido D-galacturônico [1,5,6], o qual é isômero do HG. O ácido glucurônico (HG) é um ácido carboxílico, o qual possui estrutura similar a glucose [7]. Quando dissolvido em água o HG forma o anion glucuronato,  $C_6H_5O_7^-$ . Com o objetivo de aumentar a sensibilidade para determinação de Fe(III) e encontrar reagente mais seletivo, aplicou-se técnicas eletroanalíticas e espectroscópicas utilizando o ligante orgânico HG para o íon Fe(III).

### PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados ( $FeCl_3$ , 5  $H_2O$  e ácido glucurônico) foram de grau analítico (MERCK). Foram preparadas soluções aquosas de  $FeCl_3 \cdot 5H_2O$   $6.5 \times 10^{-3}$  mol  $L^{-1}$  com HG  $3.25 \times 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  para estudos de titulação potenciométrica e espectrofotometria UV-Vis. A água utilizada para preparação das soluções foi obtida de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, 18  $m\Omega$   $cm^{-1}$ ). O ânion cloreto foi utilizado por apresentar maior solubilidade que o sulfato e também por não agir como oxidante.

Estudos cinéticos foram realizados empregando o reagente 1,10-fenantrolina para determinação quantitativa do teor de Fe(II) em  $\lambda = 510$  nm. Complexação de Fe(III) pelo ácido (HG) e determinação quantitativa de Fe(II) foram realizadas por meio de um espectrofotômetro Shimadzu UV modelo 1601 PC, na faixa de comprimento de onda de 200 a 1100 nm.

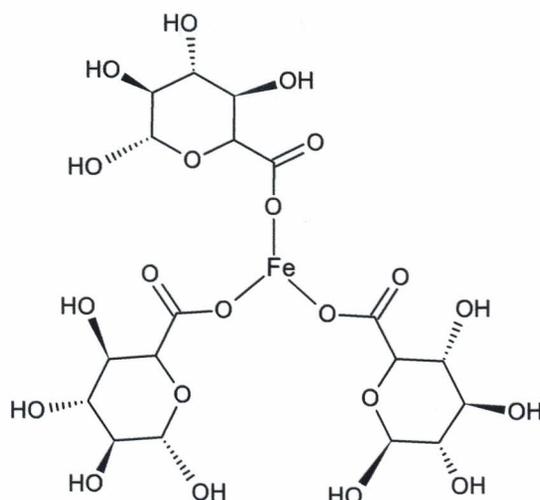
Foi utilizado um potenciostato-galvanostato EG&G PAR modelo 283A para medidas de voltametria cíclica no sistema FeHG a fim de verificar processos de oxidação e redução envolvidos. Para essas medidas foi utilizada uma célula convencional de três eletrodos. Um eletrodo de Hg/HgO ( $NaOH$  0,1 mol  $L^{-1}$ ) e um eletrodo de placa de ouro foram utilizados como eletrodos de referência e contra-eletrodo, respectivamente. O eletrodo trabalho foi constituído de ouro ( $A=0,008$   $cm^2$ ).

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados obtidos por titulação potenciométrica permitiram calcular a relação estequiométrica no ponto final, a qual foi de 1 mol de Fe(III) para 3 moles de HG. Com base neste resultado propomos o seguinte a formação do seguinte complexo (Figura 1).

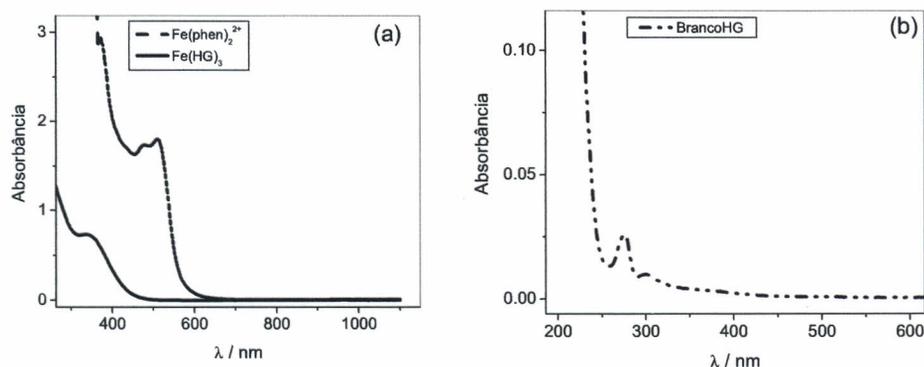


## XVII SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA



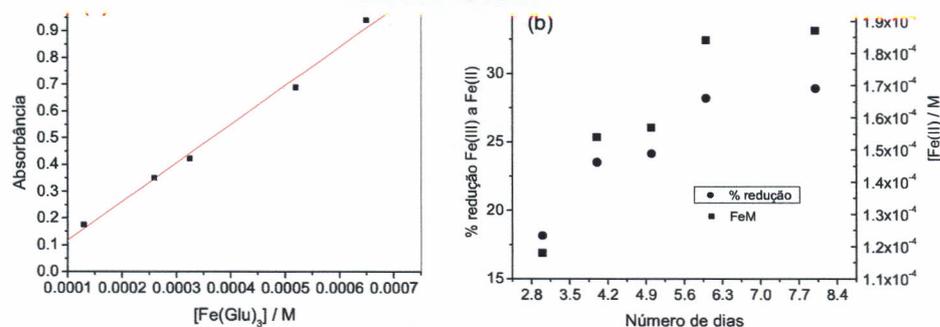
**Figura 1:** Fórmula estrutural proposta para o complexo Fe(III)-ácido D-glucurônico

Analisou-se por espectrofotometria UV-Vis soluções aquosas de ferro com e sem o complexante (HG) e os respectivos perfis espectrofotométricos a fim de indicar qual o comprimento de onda da formação do complexo  $\text{FeHG}_3$ . Com o objetivo de quantificar a redução de Fe(III) a Fe(II), realizou-se diluição das soluções contendo Fe(III) e HG para obtenção da curva analítica. A Figura 2(a) mostra uma banda de absorção entre 300 e 470 nm, com um pico de absorção em 351 nm (curva —), o qual é atribuído ao complexo de  $\text{Fe}(\text{HG})_3$ , pois resultados obtidos por titulação potenciométrica mostram a relação estequiométrica de 1 mol de Fe(III) para 3 mols de HG no ponto final. O comprimento de onda referente a este pico foi selecionado para obtenção da curva analítica. Adição de 1,10-fenantrolina a solução contendo Fe(III) (curva —) foi realizada a fim de comprovar redução de Fe(III) a Fe(II) provocada pelo agente redutor (HG). A curva (-----) mostra máximo de absorção em 510 nm, o qual é característico da presença de Fe(II),  $\text{Fe}(\text{phen})_2^{2+}$  [8]. Por outro lado, a Figura 2(b) mostra dois picos de absorção eletrônica (solução "branco"), isto é, contendo apenas o HG. Como os dois picos estão em  $\lambda = 270$  e 300 nm respectivamente, então o deslocamento do pico de absorção para 351 nm (curva —) da Figura 2 (a) é a comprovação da formação do complexo  $\text{Fe}(\text{HG})_3$ .



**Figura 2:** (a) Espectros de absorção das soluções:  $3,25 \times 10^{-4} \text{ M FeCl}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 6,5 \times 10^{-5} \text{ M HG}$  (—); identificação de íons  $\text{Fe}^{2+}$  por 1,10-fenantrolina (-----); (b)  $6,5 \times 10^{-5} \text{ M HG}$  (-----)

A Figura 3(a) mostra a curva analítica para o complexo  $\text{Fe}(\text{HG})_3$ . Observa-se uma relação linear entre absorbância e concentração, com desvio padrão de 2,9% e coeficiente de correlação (R) de 0,99. O valor do coeficiente de absorvidade molar ( $\epsilon$ ) foi igual a  $1444 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , este valor é maior que das espécies Fe(sorb) ( $\epsilon = 15 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [1] e Fe(EDTA) ( $\epsilon = 74 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) [1], com isso a sensibilidade do método para determinação de Fe(III) usando ácido glucurônico como ligante foi maior,  $1,1 \mu\text{g/ml}$ . Ademais, o valor  $\epsilon_{\text{Fe}(\text{HG})_3}$  foi utilizado para a determinação da concentração remanescente de Fe(III) após redução a Fe(II).



**Figura 3:** (a) Curva analítica para quantificação da redução de Fe(III) a Fe(II) para solução de Fe(III) + HG e (b) porcentagens de redução de Fe(III) a Fe(II) e concentrações de Fe(II) medidas após vários dias. Condição inicial da solução:  $[HG]=3.25 \times 10^{-3} \text{ M}$  e  $[Fe(III)] = 6.5 \times 10^{-4} \text{ M}$

Devido ao fato da solução de Fe(III) + HG apresentar alteração de tonalidade (amarelo palha para amarelo intenso), então estudou-se a influência do HG sobre a redução do Fe(III) a Fe(II). Verificou que a mudança de cor foi consequência do efeito redutor do HG, o qual agiu como agente redutor do íon Fe(III), isto foi comprovado por medidas cinéticas (Figura 3(b)), as quais mostraram que o HG provoca a redução de 17 a 28% da concentração inicial de Fe(III). Este resultado é importante no sentido de compreender processos de redução-oxidação das plantas e também de frutas (como a banana que apresenta pequenas quantidades de Fe(II) e de HG, os quais quando combinados podem alterar de forma significativa o processo de maturação da fruta).

## CONCLUSÕES

Pode-se concluir que o ácido glucurônico têm um papel fundamental e direto na redução dos íons Fe(III) a Fe(II), o que afeta a fixação de micronutrientes do solo para as plantas. Estudos cinéticos mostraram que o HG além de complexar o íon metálico, também reduz cerca de 30% da concentração inicial de Fe(III) a Fe(II). Os resultados obtidos por titulação potenciométrica permitiram propor estequiometria e a estrutura do complexo formado,  $Fe(HG)_3$ . Com base nos resultados desenvolveu-se um método espectrofotométrico para determinação de Fe(III) com HG, o qual é de baixo custo, simples e apresenta excelente sensibilidade ( $1,1 \mu\text{g/ml}$ )

**AGRADECIMENTOS:** FAPESP Proc 2007/07436-8; 2006/05702-0; 2008/05186-7

## REFERÊNCIAS

- [1] DEIANA S. *et al.*, "Iron(III) reduction by D-galacturonic acid .1. influence of copper(II) complexes formation". *J. Inorg. Biochem.* **39**: 25-32, 1990.
- [2] BARBOSA, L. L. OLIVEIRA, E. M.; CARLOS, I. A. . Desenvolvimento de um Método Espectrofotométrico para Análise de Soluções Contendo Íons Fe(III). Anais do 13<sup>o</sup> Encontro Nacional de Química Analítica e 1<sup>o</sup> Congresso Ibero-Americano de Química Analítica (ENQA), Niterói- RJ, 2005.
- [3] ROEMHELD. V and MARSCHNER. H. "Mechanism of Iron Uptake by Peanut Plants : I. Fe(III) Reduction, Chelate Splitting, and Release of Phenolics". *Plant Physiol.* **71**: 949-954, 1983
- [4] CHANEY, R. L., BROWN. J. C. and TIFFIN. L. O. "Obligatory Reduction of Ferric Chelates in Iron Uptake by Soybeans". *Plant Physiol.* **50**: 208-213, 1972
- [5] DEIANA S. *et al.*, "Complexing and redox properties of the system D-galacturonic acid-iron (III)". *J. Inorg. Biochem.* **35**: 107, 1989.
- [6] SYNYTSYA. A. *et al.* The complexation of metal cations by D-galacturonic acid: a spectroscopic study. *Carbohydrate Research.* **339**: 2391-2405, 2004.
- [7] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/productdetail/sigma/g5269>
- [8] SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J. *Fundamentals of analytical chemistry*. Philadelphia, USA, Harcourt College Publishers, 859 p. 1997.

**e-mail do autor principal:** coxviisibee@dqoi.ufc.br