

## O estudo teórico do desempenho dos polímeros condutores dos corantes azoicos na detecção eletroquímica de indigo-carmim

Volodymyr V. Tkach<sup>1,2\*</sup>, Marta V. Kushnir<sup>1</sup>, Yana G. Ivanushko<sup>3</sup>, Lyudmyla V. Romaniv<sup>1</sup>, Sílvio C. de Oliveira<sup>2</sup>, Oleksandra V. Ahafonova<sup>3</sup>, Nataliia S. Serhata<sup>4</sup>, Petro I. Yagodynets<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Universidade Nacional de Chernivtsi, 58012, Rua de Kotsyubyns'ky, 2, Chernivtsi, Ucrânia.

<sup>2</sup>Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, Av. Sen. Felinto. Müller, 1555, C/P. 549, 79074-460, Campo Grande, MS, Brazil.

<sup>3</sup>Universidade Estatal de Medicina de Bucovina, 58000, Praça Teatral, 9, Chernivtsi, Ucrânia.

<sup>4</sup>Academia Nacional de Reabilitação e Recuperação De Khortytsya, 69600, Ilha de Khortytsya, Rua da Vila Científica, 55, Zaporizhzhya, Ucrânia.

\*Autor para correspondência: [nightwatcher2401@gmail.com](mailto:nightwatcher2401@gmail.com)

Recebido: 6 de junho de 2018

Revisado: 2 de julho de 2020

Aceto: 3 de julho de 2020

### RESUMO

O desempenho dos polímeros condutores dos corantes azoicos durante a detecção eletroquímica de indigo-carmim foi investigado do ponto de vista teórico, sendo o modelo, correspondente ao caso, descrito e analisado mediante a teoria de estabilidade lineal e da análise de bifurcações. Foi mostrado que o sistema eletroanalítico depende fortemente do pH, pois as concentrações excessivas dos prótons levam à ineficiência eletroanalítica, haja vista o bloqueio dos centros ativos da reação. No entretanto, malgrado o supracitado, os polímeros dos corantes azoicos são modificadores eficientes para determinação do indigo-carmim. A possibilidade das instabilidades oscilatória e monotônica também foi verificada.

*Palavras-chave:* Polímeros condutores, sensores eletroquímicos, indigo-carmim, corantes alimentares, corantes azoicos, estado estacionário estável.

## SUMMARY

The theoretical study of the function of conducting polymers of the azo-dyes in the electrochemical detection of indigo-carmin

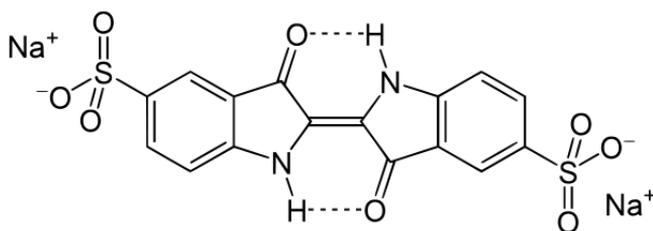
The function of the conducting polymers of azo-dyes during the indigo-carmin electrochemical detection has been investigated from the theoretical point of view. The correspondent model has been described and analyzed by means of linear stability theory and bifurcation analysis. It has been shown that the electroanalytical system depends strongly on pH, as the excessive protons concentrations drive the system to the electroanalytical inefficiency, as they block the reaction active sites. Nevertheless, despite of the mentioned, the azo-dyes conducting polymers are efficient modifiers for indigo-carmin electrochemical determination. The possibility of oscillatory and monotonic instabilities has also been verified.

*Keywords:* Conducting polymers, electrochemical sensors, indigo-carmin, food dyes, azo-dyes, stable steady-state.

## INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores pertencem a uma classe de compostos, amplamente estudada ao longo das cinco últimas décadas [1-5]. Combinando as propriedades dos plásticos com a condutividade dos metais, eles têm um espectro amplo, vasto e rico de uso, com aplicações desde os revestimentos protetores de corrosão até os sensores e biossensores.

Por outro lado, indigo-carmin (índigo-5-5'-dissulfonato de sódio, CAS: 860-22-0) (figura1) [6] é um corante natural, derivado do índigo. Ele existe em formas cetônica e enólica, sendo a primeira a mais capaz de eletrooxidar-se. Ele é capaz de ser indicador de pH, tornando-se azul, se o pH é inferior a 11,4 e amarelo, se o pH é superior a 13,0.



**Figura 1.** Índigo-carmin.

Tendo o sistema conjugado de ligações, ele é usado como corante [7-10]. É aprovado como corante alimentar na União Europeia e nos Estados Unidos de América. O seu código na codificação de suplementos alimentares é E132. Ele é usado, também para a produção de tintas, como contraste em análises médicas e farmacêuticas, como agente redox para a detecção de nitratos e, também, como formador de complexos na detecção de metais pesados como cobre e outros [11, 12] para colorir as formulações farmacêuticas e até tecidos. É possível o uso dele como dopante na síntese de polímeros condutores [13, 14].

No entanto, este corante pertence ao grupo de substâncias perigosas [7-9]. Ele também pode provocar reações alérgicas, e, na sua presença, podem ocorrer reações ideossin-cráticas. Outrossim, no organismo ele é capaz de transformar-se em indigotindisulfonato de sódio, um dos poucos sais insolúveis neste metal [7, 15], o que pode levar ao decréscimo da concentração de sódio no organismo. Destarte, o desenvolvimento de métodos eficientes da detecção eletroquímica do índigo-carmim é realmente muito atual [16-18].

Já foram conhecidos vários métodos da detecção eletroquímica de indigo-carmim na presença dos polímeros condutores [13, 19]. No entanto, o desenvolvimento de novos métodos de análise e, mesmo, a aplicação dos existentes podem enfrentar os problemas como:

- Indecisão quanto ao mecanismo do desempenho do analito e(ou) modificador no sistema eletroanalítico (por exemplo, indecisão acerca do papel de certas substâncias, presentes na solução, na geração do sinal analítico).
- Aparição de instabilidades eletroquímicas, capazes de piorar a sensibilidade do processo e a interpretação da resposta eletroanalítica e características para os processos afins [20-24].
- A possível concorrência dos mecanismos paralelos do processo eletroquímico do analito, ou a presença de duas ou mais reações eletroquímicas ou químicas sucessivas.

Diante do exposto, faz-se necessário desenvolver e analisar um modelo matemático, capaz de descrever adequadamente o comportamento deste sistema. A modelagem também providenciará a comparação do comportamento deste sistema com o dos semelhantes sem ensaios experimentais. Assim, o objetivo geral deste trabalho é uma análise mecanística teórica da possibilidade da eletrooxidação da indigocarmina em meio ácido, assistida por um polímero de um corante azoico. Para alcançá-lo, resolvemos objetivos específicos como:

- A proposta de um mecanismo da sequência de reações eletroanalíticas, que levam à formação da nova camada polimérica e à aparição do sinal analítico.
- O desenvolvimento do modelo de equações de balanço, correspondente ao sistema eletroanalítico.
- Análise e interpretação do modelo.
- Investigação de estabilidade do estado estacionário e das instabilidades eletroquímicas neste sistema.
- Comparação do comportamento deste sistema com o dos semelhantes [25-27].

## ○ SISTEMA E O SEU MODELO

É possível prever que, durante a oxidação, o indigo-carmim perde os dois prótons, transferindo-os para o grupo diazo do Sudão I, transformando-o no grupo hidrazo, conforme a equação:



A forma reduzida vem, depois, sendo oxidada conforme (2):



Os prótons atacam o polímero, conforme o mecanismo diferente, o que pode acarretar a eletrooxidação do polímero conforme um mecanismo híbrido. Destarte, para descrever o comportamento do sistema, é preciso introduzir as três variáveis:

*c*: a concentração de indigo-carmim na camada pré-superficial;

*b*: a concentração dos prótons na camada pré-superficial;

$\vartheta$ : o grau de recobrimento da forma reduzida do polímero.

Para simplificar a modelagem, supomos que o reator esteja agitando-se intensamente (para menosprezar o fluxo de convecção), que o eletrólito de suporte esteja em excesso (para menosprezar o fluxo de migração). Também é suposto que a distribuição concentracional na camada pré-superficial seja lineal, e a sua espessura, constante, igual a  $\delta$ .

É possível mostrar que o comportamento do sistema pode ser descrito pelo conjunto clássico de três equações diferenciais de balanço:

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{\Delta}{\delta} (c_0 - c) - r_1 \right) \\ \frac{db}{dt} = \frac{2}{\delta} \left( \frac{\Delta}{\delta} (b_0 - b) + r_3 - r_2 \right) \\ \frac{d\theta}{dt} = \frac{1}{G} (r_1 + r_2 - r_3 - r_4) \end{cases} \quad (3)$$

em que  $\Delta$  é o coeficiente da difusão,  $c_0$  é a concentração do corante no interior da solução,  $b_0$  é a concentração dos prótons no interior da solução,  $G$  é a concentração superficial máxima do polímero na forma reduzida e protonizada,  $r_1, r_2, r_3, r_4$  são velocidades correspondentes, que se podem calcular como:

$$r_1 = k_1(1 - \theta)c \exp(-\alpha c) \quad (4)$$

$$r_2 = k_2(1 - \theta)b^2 \exp(-\beta b) \quad (5)$$

$$r_3 = k_3\theta \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} \quad (6)$$

$$r_4 = k_4\theta \exp \frac{\nu F\varphi_0}{RT} \quad (7)$$

Sendo os parâmetros  $k$  as constantes de velocidades de reações correspondentes,  $\alpha$  e  $\beta$  as variáveis, que descrevem as influências da aparição-desaparição de compostos iônicos durante a etapa química na dupla camada elétrica (DCE),  $\nu$  é o número de elétrons, transferidos durante a realização do mecanismo da oxidação paralela do polímero,  $F$  é o número de Faraday,  $\varphi_0$  é o salto de potencial na DCE, relativo ao potencial da carga zero,  $R$  é a constante universal de gases e  $T$  a temperatura absoluta do vaso.

Neste caso, contrariamente aos semelhantes [25-27], a hibridez do mecanismo da eletrooxidação aumenta a probabilidade da realização de instabilidades eletroquímicas, explicadas pela mudança constante e cíclica da estrutura e da composição (e, por conseguinte, a capacitância) da DCE. Malgrado o supracitado, o poli(sudão I) pode ser considerado eficiente para a determinação eletroanalítica de indigo-carmim, conforme exposto abaixo.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para investigar a determinação eletroanalítica do corante alimentar indigo-carmim sobre o polímero do corante Sudão I, analisamos o conjunto de equações diferenciais (3), haja vista as relações algébricas (4-7) mediante a teoria de estabilidade linear. Os elementos estacionários da matriz funcional de Jacobi expor-se-ão conforme:

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \quad (8)$$

em que:

$$a_{11} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{\Delta}{\delta} - k_1(1-\theta)\exp(-\alpha c) + \alpha k_1(1-\theta)c \exp(-\alpha c) \right) \quad (9)$$

$$a_{12} = 0 \quad (10)$$

$$a_{13} = \frac{2}{\delta} (k_1 c \exp(-\alpha c)) \quad (11)$$

$$a_{21} = 0 \quad (12)$$

$$a_{22} = \frac{2}{\delta} \left( -\frac{D}{\delta} - 2k_2(1-\theta)b \exp(-\beta b) + \beta k_2(1-\theta)b^2 \exp(-\beta b) \right) \quad (13)$$

$$a_{23} = \frac{2}{\delta} \left( k_3 \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - jk_3\theta \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} + k_2 b^2 \exp(-\beta b) \right) \quad (14)$$

$$a_{31} = \frac{1}{G} (k_1(1-\theta)\exp(-\alpha c) - \alpha k_1(1-\theta)c \exp(-\alpha c)) \quad (15)$$

$$a_{32} = \frac{1}{G} (2k_2(1-\theta)b \exp(-\beta b) - \beta k_2(1-\theta)b^2 \exp(-\beta b)) \quad (16)$$

$$a_{33} = \frac{1}{G} \left( -k_1 c \exp(-\alpha c) - k_3 \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} + jk_3\theta \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} - k_2 b^2 \exp(-\beta b) \right) \quad (17)$$

Avaliando as expressões (9), (13) e (17), podemos ver que, dentro dos elementos da diagonal principal da matriz, existem elementos positivos, relacionados à positiva conexão

de retorno. Destarte, confirma-se a possibilidade da realização da Bifurcação de Hopf, o que significa que o comportamento oscilatório neste sistema é passível de realizar.

Além do elemento  $+jk_3\theta \exp \frac{2F\varphi_0}{RT} > 0$ , se  $j > 0$ , que define o comportamento oscilatório, causado pelas influências da etapa eletroquímica nas capacitâncias da DCE, característico, também, para os sistemas semelhantes, na diagonal principal da matriz confirma-se também, a presença dos elementos  $\beta k_2(1-\theta)b^2 \exp(-\beta h) > 0$ , se  $\beta > 0$  e  $\alpha k_1(1-\theta)c \exp(-\alpha c) > 0$ , se  $\alpha > 0$ , o que define o comportamento oscilatório, causado pela mudança da composição dos compostos iônicos na DCE aquando das etapas químicas e a sua influência nas capacitâncias da DCE. As oscilações se esperam frequentes e de pequena amplitude.

Aplicando o critério Routh-Hurwitz, obtemos o requisito de *estabilidade do estado estacionário*. Para simplificar a análise da matriz, introduzimos as novas variáveis, para dar ao seu determinante a forma:

$$\frac{4}{\delta^2 G} \begin{vmatrix} -\kappa - \Lambda & 0 & \Omega \\ 0 & -\lambda - X & \Phi \\ \Lambda & X & -\Omega - \Phi \end{vmatrix} \quad (18)$$

Abertas os parênteses e aplicada a condição  $\text{Det } J < 0$ , saliente do critério, o requisito de estabilidade descrever-se-á conforme:

$$-\kappa(\lambda\Omega + X\Omega + \lambda\Phi) - \Lambda\lambda\Phi < 0 \quad (19)$$

O que, como em sistemas semelhantes [25-27], descreve um sistema, em que o estado estacionário se torna estável facilmente. O comportamento do sistema é controlado pela difusão.

Do ponto de vista eletroanalítico, porém, adiciona-se o critério de eficiência eletroanalítica, dependente do pH, já que, à medida que o pH decresce, diminui o número de centros reacionais disponíveis na superfície, por causa dos ataques constantes dos prótons na camada polimérica. Assim, o sistema tornar-se-á insuficientemente ativo do ponto de vista eletroanalítico, malgrado que o estado estacionário siga sendo estável. Destarte, o melhor desempenho eletroanalítico neste sistema deve ser observado com o pH levemente ácido a neutro.

Satisfeitas estas condições, a estabilidade do estado estacionário corresponder-se-á à linearidade da dependência entre o parâmetro eletroquímico e a concentração do corante.

A *instabilidade monotônica*, correspondente ao limite de detecção, é possível neste sistema. A condição principal para a sua realização é  $\text{Det } J=0$ , ou seja:

$$-\kappa(\lambda\Omega + X\Omega + \lambda\Phi) - \Lambda\lambda\Phi = 0 \quad (20)$$

Além dos corantes azoicos, existe, também, a possibilidade de usar, também os compostos fosfazoicos [25], bases de Schiff [26] como modificadores individuais e monômeros. Nestes casos, o comportamento do sistema rege-se por este mesmo modelo.

Quanto ao indigo-carmim, este também pode, em princípio, ser utilizado como modificador de eletrodo para eletroanálise e como monômero de polímero condutor. Este tipo de seu uso, que envolve a sua sensibilidade ao pH, bem como as transformações das suas formas iônicas em vários meios, será descrito num dos nossos próximos trabalhos.

## CONCLUSÕES

A análise do sistema com a detecção eletroanalítica do indigo-carmim, assistida pelo polímero condutor de um corante azoico deixou concluir que:

- Se trata de um sistema eletroanalítico, cuja eficiência é dependente do pH do sistema. O melhor desempenho consegue-se nos valores, correspondentes aos meios ligeiramente ácido e neutro.
- O processo eletroanalítico é controlado pela difusão – tanto dos prótons, como do corante.
- O comportamento oscilatório, neste caso, é mais provável que nos casos afins, haja vista a influência da transformação de íons aquando da etapa química nas capacitâncias da DCE.
- O mesmo modelo também pode ser referente ao processo eletroanalítico, assistido por outros corantes conjugados semelhantes.

## CONFLITO DE INTERESSE

Os autores não têm conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

1. C.C. Vishvanatha, B. Kumara Swamy, K. Vasantakumar Pai, Electrochemical studies of dopamine, ascorbic acid and uric acid at lignin modified carbon paste electrode by cyclic voltammetry, *J. Anal. Bioanal. Techn.*, **6**, ID: 1000237 (2015).
2. M.A. Sheikh-Mohseni, S. Pirsa, Simultaneous determination of dopamine and acetaminophen by a carbon paste electrode doubly modified with poly (pyrrole) and CuO nanoparticles, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, **8**, 777-789 (2016).
3. T. McQuade, A. Pullen, T.M. Swager, Conjugated polymer-based chemical sensor, *Chem. Rev.*, **100**, 2537-2574 (2000).
4. R. Singh., Prospects of organic conducting polymer modified electrodes: Enzymosensors, *Int. J. Electrochem.*, **2012**, ID: 502707 (2012).
5. A. Ramanavicius, A. Ramanaviciene, A. Malinauskas, Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole, *Electrochim. Acta*, **51**, 6025-6037 (2006).
6. National Library of Medicine, *Indigo carmine*, URL: [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indigo\\_carmine#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Indigo_carmine#section=Top), acesso aos 6 de julho de 2017.
7. Таблица пищевых Е-добавок, URL: <http://dobavkam.net/additives/e132>, acesso aos 6 de julho de 2017.
8. RxList, *Indigo carmine*, URL: <http://www.rxlist.com/indigo-carmine-drug.htm>, acesso aos 6 de julho de 2017.
9. Merck, *Indigo carmine*, URL: <http://www.sigmaaldrich.com/MSDS/MSDS/DisplayMSDSPage.do?country=TH&language=en&productNumber=131164&brand=SI&PageToGoToURL=http%3A%2F%2Fwww.sigmaaldrich.com%2Fcatalog%2Fproduct%2Fsi%2F131164%3Flang%3Den>, acesso aos 6 de julho de 2017.
10. FDA, *Summary of color additives for use in the United States in Foods, Drugs, Cosmetics, and Medical Devices*, URL: <https://www.fda.gov/ForIndustry/ColorAdditives/ColorAdditiveInventories/ucm115641.htm>, acesso aos 6 de julho de 2017.
11. Th. B. Zanoni, A.A. Cardoso, M.V. Baldrin *et al.*, Exploratory study on sequestration of some essential metals by indigo carmine food dye, *Braz. J. Pharm. Sci.*, **46**, 723-730 (2010).

12. P.A. Pushpanjali, J.G. Manjunatha, C. Raril, D.K. Ravishankar, Determination of indigo carmine at poly(adenine) modified carbone nanotube paste electrode, *Res. J. Life Sci. Bioinf. Pharm. Chem. Sci.*, **5**, 820-832 (2019).
13. J.G.G. Manjunatha, A novel poly (glycine) biosensor towards the detection of indigo carmine: A voltammetric study, *J. Food & Drug Anal.*, **26**, 292-299 (2018).
14. L.F. Loguercio, P. Domingos, L. Manica *et al.*, Simple one-step method to synthesize polypyrrole-indigo carmine-silver nanocomposite, *J. Chemistry*, **2016**, ID: 5284259 (2016).
15. Drugs.com, *Indigo carmine*, <https://www.drugs.com/pro/indigo-carmin.html>, acesso aos 6 de julho de 2017.
16. Th. Bechtold, R. Mussak, *Handbook of Natural Colorants*, John Wiley and Sons, London (UK), 2009.
17. M.A. El Hamd, S.M. Deraya, O.S. Abdelmajeed, H.F. Askal, Spectrophotometric method for determination of five 1,4-dihydropyridine drugs using N-bromosuccinimide and indigo carmine dye, *Int. J. Spectroscopy*, **2013**, ID: 243059 (2013).
18. K.G. Gilbert, H.G. Maule, B. Rudolph, Quantitative analysis of indigo and indigo precursors in leaves of *Isatis Spp.* and *Polygonum tinctorium*, *Biotechnol. Prog.*, **20**, 1289-1292 (2004).
19. M. Arvand, M. Saberi, M. Ardaki, A. Mohammadi, Mediated electrochemical method for the determination of indigo carmine levels in food products, *Talanta*, **173**, 60-68 (2017).
20. S.U. Rahman, M.S. Ba-Shammakh, Thermal effects on the process of electropolymerization of pyrrole on mild steel, *Synth. Met.*, **140**, 207-210 (2004).
21. A.J. Pearlstein, J.A. Johnson, Global and conditional stability of the steady and periodic solutions of the Franck-FitzHugh model of electrodisolution of Fe in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 1290-1298 (1991).
22. I. Das, N.R. Agrawal, S.A. Ansari, S.K. Gupta, Pattern formation and oscillatory electropolymerization of thiophene, *Indian J. Chem. A*, **47**, 1798-1803 (2008).
23. K. Aoki, I. Mukoyama, J. Chen, Polymerization and dissolution of polythiophene films, *Russ. J. Electrochem.*, **40**, 319-323 (2004).
24. M. Bazzaoui, E.A. Bazzaoui, L. Martins, J.I. Martins, Electropolymerization of pyrrole on zinc-lead-silver alloys electrodes in acidic and neutral organic media, *Synth. Met.*, **130**, 73-83 (2002).

25. V.V. Tkach, Ya. G. Ivanusko, S. M. Lukanova *et al.*, 9-triphenylphosphazoacridine. Synthesis and modeling of electroanalytical action, *Appl. J. Env. Eng. Sci.*, **3**, 365-370 (2017).
26. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, N.M. Storoshchuk *et al.*, The theoretical description of cathodic deposition of new conducting polymer composite, assisted by a perchlorate of a novel triazolic derivative, *Orbital Electr. J. Chem.*, **12**, 34-38 (2020).
27. V.V. Tkach, M.V. Kushnir, Ya. G. Ivanushko *et al.*, A descrição matemática do desempenho do novo derivado acridínico na detecção eletroanalítica do conteúdo total do ácido gálico em alfarroba, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **47**, 441-451 (2018).

### COMO CITAR ESTE ARTIGO

V.V. Tkach, M.V. Kushnir, Y.G. Ivanushko, L.V. Romaniv, S.C. de Oliveira, O.V. Ahafonova, N.S. Serhata, P.I. Yagodynets', O estudo teórico do desempenho dos polímeros condutores dos corantes azoicos na detecção eletroquímica de indigo-carmim, *Rev. Colomb. Cienc. Quím. Farm.*, **49**(3), 699-709 (2020).