

Estabilidade da Ligação do Ácido Ferrocenomonocarboxílico com a Grafite: Influência da Temperatura e da Força Iônica

Edgar T. S. Yamamoto¹ (IC), Leandro Fontanetti do Nascimento³ (PG), Alberto Federman Neto² (PQ), Massao Ionashiro⁴ (PQ), Zeki Naal^{1*} (PQ).

1. Depto. de Física e Química, FCFRP – USP, 2. Depto. de Ciências Farmacêuticas, FCFRP - USP., 3. Depto. Química, FFCLRP – USP., 4. Depto. de Química Analítica, IQ-UNESP-Araraquara * zekinaal@usp.br

Palavras Chave: ácido ferrocenomonocarboxílico, eletrodo de pasta de carbono, grafite modificada.

Introdução

Os métodos de preparações de eletrodos quimicamente modificados (EQM) têm sido amplamente estudados em razão do baixo custo e fácil preparação e renovação. Mediadores, como ácido ferrocenomonocarboxílico (AFC), têm sido reportados na preparação de EQM devido às reações redox não envolverem prótons e dessa maneira, não influenciarem no pH da solução [1,2]. Nosso laboratório está funcionalizando materiais gráfiticos considerando estes como reagentes aromáticos. Em trabalhos anteriores mostramos que a ligação do AFC com a grafite (GF) amplia a faixa de pH para a aplicação deste mediador, principalmente em soluções básicas onde o mesmo é lixiviado do eletrodo para a solução. O presente trabalho visa caracterizar estes materiais quanto a estabilidade desta ligação em meio básico, bem como através de análises termogravimétricas e térmicas diferenciais simultâneas (TG-DTA) dos mesmos.

Resultados e Discussão

O material utilizado para preparação do eletrodo de pasta de carbono (EPC) foi obtido através da síntese da GF com AFC pelo método de Friedel-Crafts. A pasta de carbono foi obtida pela mistura do produto da reação com nujol segundo os procedimentos descritos na literatura [1]. Foram realizados experimentos com intuito de verificar o comportamento eletroquímico do EPC em diferentes pHs, mantendo-se a força iônica já que em resultados anteriores obteve-se a variação de corrente anódica e catódica com a mudança de pH. A força iônica utilizada como padrão foi o tampão fosfato (TP) pH 7,0 (0,1M). A partir disso

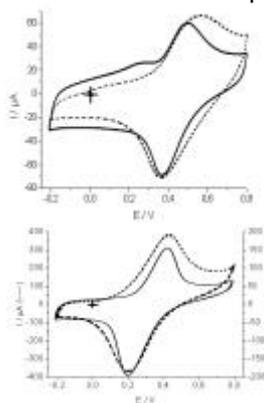


Figura 1. (A) (—) VC do EPC, após estabilização, em TP 0,1M (pH 3,0) e (---) TP 0,203M (pH 3,0) em $v=100 \text{ mVs}^{-1}$; (B) (---) VC do EPC, após estabilização, em TP 0,1M (pH 11,0) e (—) TP 0,059M (pH 10,0) em $v=100 \text{ mVs}^{-1}$.

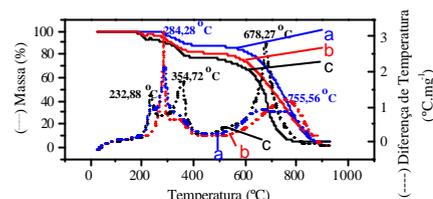


Figura 2. TG-DTA dos materiais: mistura física (linha preta - c), síntese antes da extração (linha vermelha - b) e após extração em CH_2Cl_2 (linha azul - a).

foram preparadas as soluções em pH 3,0 e 10 com concentrações ($[\text{AFC}]$) respectivamente, 0,203 e 0,059M. Na fig. 1.A o voltamograma cíclico (VC) em pH 3,0, indica uma pequena variação da corrente anódica e catódica com o aumento da $[\text{AFC}]$ de 0,1M para 0,203M. Entretanto, esse aumento de corrente é menos significativo em comparação com EPC em solução TP em pH mais alto (fig. 1.B). Este pode ser explicado devido as diferenças de cargas dos ânions fosfatos que variam de acordo com seus respectivos pKas. Além disso, verificou-se que em pHs acima de 11, apresentou uma lixiviação do mediador para solução. A curva DTA (fig. 2) para a mistura física mostrou dois picos exotérmicos (238 e 345 °C) que podem ser atribuídos ao AFC adsorvido e incorporado na GF, respectivamente. O pico intermediário (284 °C) corresponde ao AFC ligado covalentemente a GF.

Conclusões

Os estudos mostraram que o AFC permanece ligado a matriz gráfitica em soluções de até pH 10. A análise térmica sugere que a ligação AFC-GF se rompe numa temperatura menor que a de decomposição do AFC incorporado. Esse resultado estaria de acordo com o comportamento do AFC em soluções básicas quanto a reação de hidrólise.

Agradecimentos

FCFRP-USP, FAPESP.

¹ Raouf, J. B.; Ojani, R.; Kiani, A. J. *Electroanal. Chem.* **2001**, *515*, 45-51.

² Pessôa, C. A.; Gushikem, Y.; Kubota, L.T. *Electrochim. Acta* **2001**, *46*, 2499-2505.