

Estudo eletrocatalítico da redução de oxigênio sobre eletrodo de carbono vítreo modificado com CoTSPc e PLL

Rita de Cássia Silva Luz (PG)^{1*}, Flavio Santos Damos (PG)¹, Auro Atsushi Tanaka (PG)² e Lauro Tatsuo Kubota (PQ) . rclsluz@iqm.unicamp.br*

¹Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas

²Departamento de Química de Química da Universidade Federal do Maranhão

Keywords: oxigênio, CoTSPc, poli-l-lisina

Introdução

A redução de oxigênio molecular (O_2) continua a apresentar um elevado interesse na eletroquímica moderna já que um grande número de reações químicas e biológicas e processos aquáticos podem ser influenciados pela quantidade de oxigênio dissolvido. Neste sentido, este trabalho propõe um estudo eletroquímico da redução catalítica de O_2 sobre um eletrodo modificado com CoTSPc imobilizado em PLL para investigar a redução de O_2 visando o desenvolvimento de um sistema altamente eficiente.

Resultados e Discussão

O comportamento do eletrodo modificado com CoTSPc imobilizado em PLL foi verificado numa solução tampão MacIlvaine pH 7,0 na ausência de O_2 sendo observado uma onda em cerca de $-0,23$ V vs ECS associada provavelmente a redução da ftalocianina de cobalto imobilizada na PLL. Quando o eletrodo modificado foi colocado na presença de O_2 ocorreu uma diminuição no sobrepotencial de redução do oxigênio em aproximadamente 200 mV quando comparado com o eletrodo não modificado. Essa diminuição também foi acompanhada por um aumento significativo na densidade de corrente de pico de redução de O_2 . Estes resultados sugerem que a atividade eletrocatalítica do eletrodo modificado com CoTSPc pode ser aplicada para a detecção de O_2 com alta sensibilidade. Esta alta resposta pode estar associada com a baixa resistência à transferência de carga e ao efeito catalítico do filme CoTSPc/PLL. Adicionalmente, modificou-se o eletrodo apenas com PLL com o objetivo de verificar o efeito do polímero na resposta do sensor. Neste caso foi verificado que a PLL não apresentou nenhum efeito pré-concentrativo sobre o O_2 , bem como não dificultou seu processo de redução sobre o eletrodo. Em uma próxima etapa estudou-se a influência da concentração de CoTSPc e PLL na resposta do sensor, os efeitos do pH, solução tampão e concentração da solução tampão. Os resultados indicaram que as maiores densidades de correntes foram obtidas utilizando-se uma concentração de

CoTSPc de $0,8$ mmol L^{-1} e de PLL de $0,12$ mmol L^{-1} , num pH 6,5 e numa solução tampão fosfato $0,1$ mol L^{-1} . Informações adicionais sobre a redução de O_2 sobre o eletrodo modificado com CoTSPc foram obtidas nas condições otimizadas pela análise das densidades de correntes dos voltamogramas. Primeiramente, um gráfico da densidade de corrente de pico catalítica, j_p , vs a raiz quadrada da velocidade de varredura, $v^{1/2}$, foi construído e resultou em uma reta, sugerindo que o processo de redução de O_2 sobre o eletrodo modificado, é controlado por difusão. O gráfico da razão entre a densidade de corrente de pico e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($j_p/v^{1/2}$) vs a velocidade de varredura exibiu um comportamento característico de um processo EC_{cat} (eletroquímico-químico catalítico), indicando a existência de reação química acoplada. Adicionalmente, para obtermos mais informações sobre o mecanismo de redução de O_2 curvas de polarização foram realizadas em diferentes velocidades de rotação 23,56; (2) 34,03; (3) 41,89; (4) 52,36; (5) 64,45; (6) 94,25; (7) 167,55 e (8) 261,80 $rad\ s^{-1}$, diferentes concentrações de O_2 (5, 6, 7 e, 8 $mg\ L^{-1}$) em solução tampão fosfato (pH 6,5), tornando-se possível a obtenção do gráfico de Levich e Koutecky-Levich. Nestes estudos verificou-se que as densidades de correntes limites obtidas sobre o eletrodo modificado com CoTSPc/PLL aumentam com a velocidade de rotação com um desvio da linearidade deste gráfico indicando que além da densidade de corrente difusional existe uma restrição cinética. Assim sendo, os valores determinados para a constante de velocidade da reação (k) e o coeficiente de difusão da espécie (D_0) foram $4,25 \times 10^4\ mol^{-1}\ L\ s^{-1}$ e $2,0 \times 10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$, respectivamente.

Conclusões

Este trabalho sugere que o eletrodo modificado com CoTSPc/PLL proporciona uma diminuição no sobrepotencial e um aumento significativo na densidade de corrente de pico de redução do oxigênio. Isto sugere que o complexo imobilizado proporciona um processo de redução eletrocatalítico de O_2 eficiente.

Agradecimentos

Sociedade Brasileira de Química (SBQ)

À FAPESP.
