

AVALIAÇÃO ELETROQUÍMICA DE UM ELETRODO MODIFICADO COM ÓXIDO DE MANGANÊS(IV) TIPO HOLLANDITA.

Alex da Silva Lima (IC)¹, Murilo T. Martinez (IC)¹, Nerilso Bocchi (PQ)², Marcos F. S. Teixeira (PQ)^{1*}

¹ Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES) – Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP – Campus Presidente Prudente.

² Departamento de Química – Universidade Federal de São Carlos..

E-mail: funcao@fct.unesp.br

Palavras Chave: Voltametria cíclica, Hollandita, Íons potássio.

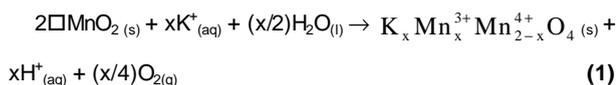
Introdução

O óxido de manganês tipo hollandita, também conhecido como criptomelano, $K_xMn_8O_{16}$, é caracterizado por uma estrutura com canais unidimensionais (2 x 2), os quais são ocupados por íons potássio, água e íons H⁺. A extração dos íons potássio pode ser realizada topotaticamente com um tratamento ácido, apresentando assim uma grande afinidade a esse íon¹.

No presente trabalho, descreve-se a construção e avaliação eletroquímica de um eletrodo de carbono modificado com óxido de manganês(IV) tipo hollandita.

Resultados e Discussão

O mecanismo de funcionamento do eletrodo modificado é baseado em duas reações de óxido-redução. A primeira envolvendo uma reação topotática de inserção do cátion potássio na estrutura do óxido e outra de extração (eq. 1 e 2):



onde \Box representa o sítio vazio da matriz hollandita.

A Figura 1 apresenta os voltamogramas cíclicos obtidos com o EPCM – MnO₂ tipo hollandita em tampão Tris pH = 8,3, na ausência (curva B) e na presença de íon potássio (curva A) para uma velocidade de varredura de 10 mV/s. Observa-se em ambos sentidos da varredura de potenciais a presença de um pico, representando a extração e a inserção de íons potássio nos sítios da matriz hollandita de acordo com as eqs. (1) e (2). Os potenciais de pico anódico (I – E_{pa}) e catódico (II – E_{pc}) foram 0,53 V e 0,17 V vs. ECS, respectivamente. Entretanto, quando foi estudado o comportamento eletroquímico do eletrodo na ausência de íons potássio (curva B) foi observado um par redox. Esse comportamento está relacionado com a presença do

íon potássio na estrutura da hollandita e conseqüentemente demonstrando que a extração desse íon não foi totalmente efetiva.

No estudo da velocidade de varredura na presença de íons potássio em solução foi observado que o EPCM com óxido de manganês do tipo hollandita apresenta um comportamento controlado por difusão.

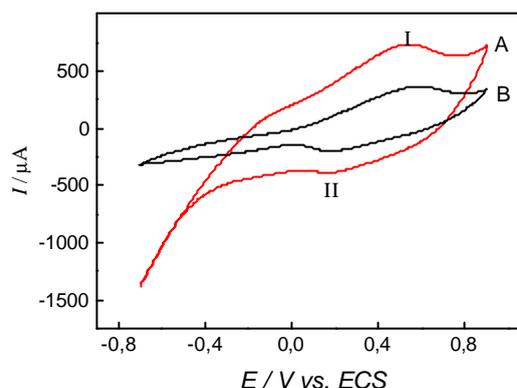


Figura 1. Voltamogramas cíclicos do EPCM–MnO₂ tipo hollandita em solução de tampão Tris pH = 8,3. Curva A - na presença de íons potássio 2×10^{-3} mol/L e Curva B na ausência de íons potássio. $v = 10$ mV/s.

Conclusões

O eletrodo preparado apresentou resultados preliminares promissores como sensor voltamétrico para cátions potássio em meios aquosos. Entretanto, deverá estudar a otimização da extração dos íons potássio na estrutura hollandita com objetivo ampliar o sinal do eletrodo.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao **CNPq** (Proc. n° 474377/2004-5 e 372010/2006-7)

¹ Feng, Q.; Kanoh, H.; Miyai, Y.; Ooi, K. *Chem. Mater.* **1995**, 7, 148-153.