

ESTUDO ELETROANALÍTICO DE UM ELETRODO MODIFICADO COM ÓXIDO DE MANGANÊS(IV) TIPO BIRNESSITA

Murilo Teodoro Martinez¹ (IC), Alex da Silva Lima¹ (IC), Marcio F. Bergamini² (PQ),

Nerilso Bocchi³ (PQ) e Marcos F. S. Teixeira^{1*} (PQ)

¹Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP, Presidente Prudente Prudente – SP – Brasil; ²Instituto de Química – UNESP, Araraquara – SP – Brasil, ³Departamento de Química – UFSCar, São Carlos – SP - Brasil.

E-mail: funcao@fct.unesp.br

Palavras Chave: eletrodo modificado, estudo eletroquímico, MnO₂ - birnessita

Introdução

Os compostos de óxido de manganês são amplamente estudados para o desenvolvimento de cátodos de baterias de lítio, trocadores iônicos e catalisadores [1]. Estes compostos apresentam diferentes capacidades de adsorção de íons metálicos, dependendo do tamanho do túnel poroso ou da distância interlamelar. A birnessita, um dos polimorfos do óxido de manganês(IV), apresenta uma estrutura lamelar e bidimensional (Fig.1) que contém, nos seus vértices e/ou arestas, os octaedros de MnO₆ [2]. Sua conformação é seletiva para reações de inserção/extração topotática dos íons sódio e potássio. Essas reações ocorrem na região interlamelar do óxido e são regidas por dois tipos de mecanismos: óxido-redução e troca-iônica [3].

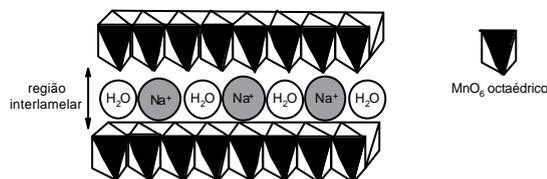


Figura 1. Estrutura esquemática da birnessita.

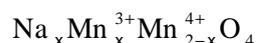
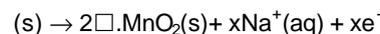
Experimental

No presente trabalho foi estudado duas rotas sintéticas (sol-gel e precipitação redox) [2] para obtenção da matriz birnessita. O eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) foi preparado usando 65% (m/m) pó de grafite, 15% (m/m) óleo mineral e 20% (m/m) MnO₂ tipo birnessita. O EPCM foi submetido à varredura de potenciais em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência calomelano ECS) em tampão TRIS 0,1 mol L⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos em um intervalo de potenciais entre -0,6 V e +1,1 V utilizando um potenciostato /galvanostato μAUTOLAB III.

Resultados e Discussão

A melhor resposta voltamétrica foi obtida com eletrodo modificado com óxido proveniente da síntese de sol-gel (Figura 2). Essa resposta está relacionado com o grau de cristalinidade e com o número de porcentagem de Mn(IV) na composição do óxido [3].
30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química

A atividade eletroquímica do MnO₂ do tipo birnessita deve-se à reação topotática de inserção/extração de íons sódio na matriz do óxido que ocorre em uma única etapa:



Os potenciais de pico anódico (I - E_{pa}) e catódico (II - E_{pc}) foram 0,62 V e -0,16 V, respectivamente. No estudo da velocidade de varredura foi observado que o comportamento eletroquímico do eletrodo é controlado por difusão. O melhor perfil voltamétrico foi obtido para um potencial de varredura de 15 mV/s.

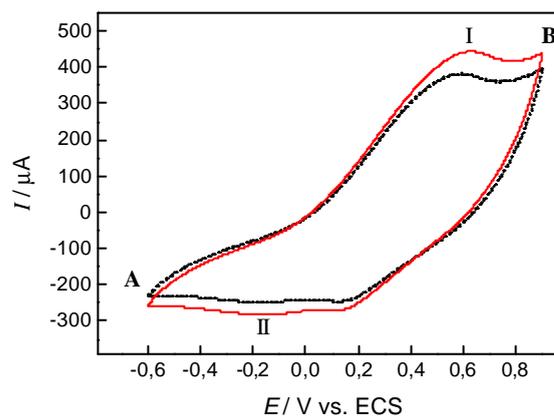


Figura 2. Voltamogramas cíclicos do EPCM com MnO₂ tipo birnessita. Curva A – Tampão TRIS 0,1 mol/L (pH 8,3) sem a presença de íons sódio. Curva B – Tampão TRIS 0,1 mol/L (pH 8,3) na presença de íons sódio. v = 15 mV/s.

O mecanismo de extração química dos íons sódio na estrutura inicial do óxido deverá ser estudado, uma vez que foi observado que o EPCM apresentou processos eletroquímicos (curva A) na ausência de íons sódio em solução.

Agradecimentos

CNPq (Proc. 474367/2004-5)

¹Kanoh, H.; Feng, Q.; Miyai, Y.; Ooi, K.; J. Electrochem. Soc. **1993** 140, 3162

²Feng Q.; Kanoh H.; Ooi K.; J. Mater. Chem. **1999**, 9, 319.

³Feng Q.; Kanoh H.; Ooi K.; J. Chem. Mater. **1995**, 7, 1226.