

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE UM SENSOR PARA ÍONS SÓDIO CONSTRUÍDO COM ÓXIDO DE MANGANÊS (IV) TIPO BIRNESSITA

Murilo Teodoro Martinez¹ (IC), Alex da Silva Lima¹ (IC), Nerilso Bocchi² (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; ²Departamento de Química – UFSCar, São Carlos – SP – Brasil.

E-mail: funcao@fct.unesp.br

Palavras Chave: eletrodo modificado, avaliação eletroquímica, MnO₂ - birnessita

Introdução

Os óxidos de manganês se arranjam em diversas estruturas porosas. O arranjo destas estruturas é feito pelo compartilhamento dos vértices e/ou arestas dos octaedros de MnO₆, podendo-se construir estruturas na forma de canais ou lamelas [1]. A birnessita, um dos polímeros do óxido de manganês (IV), apresenta estrutura lamelar e bidimensional. Sua conformação é seletiva para reações de inserção/extração topotática dos íons sódio e potássio [2]. No presente estudo analisou-se os seguintes parâmetros eletroquímicos: composição, pH da solução tampão, influência do potencial aplicado e de interferentes sobre a resposta voltamétrica.

Experimental

O eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) foi elaborado utilizando 70% (m/m) pó de grafite, 15% (m/m) óleo mineral e 15% (m/m) MnO₂ tipo birnessita sintetizado via método sol-gel [2]. O EPCM foi submetido à uma varredura de potencial (50 mVs⁻¹) em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência calomelano saturado - ECS) em tampão TRIS 0,1 mol L⁻¹. Os voltamogramas foram obtidos em um intervalo de potenciais entre -0,6 V e +1,0 V utilizando um potenciostato/galvanostato μAUTOLAB III.

Resultados e Discussão

Em virtude do melhor perfil voltamétrico e menor diferença de potencial entre o pico anódico e catódico, selecionou-se um EPCM com 15% (m/m) de MnO₂ birnessita (Fig.1). No estudo do pH ideal para medidas voltamétricas, observou-se um máximo de variação da corrente de pico anódica (ΔI_{pa}) para pH em torno de 8,0 (Fig.2). O melhor desempenho do sensor nesta faixa de pH relaciona-se à formação da fase amorfa (Mn₃O_{2(s)}) em altos valores de pHs [3] e à reação de desproporcionamento dos íons Mn³⁺ presentes na matriz do óxido de manganês quando o EPCM é polarizado catodicamente [4].

A dependência do E_{pa} vs. pH foi praticamente constante, evidenciando que a reação redox de

inserção/extração do íon sódio na região ativa do óxido não envolve a participação do H⁺ do meio.

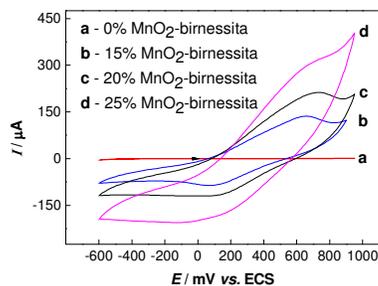


Figura 1. Voltamogramas cíclicos obtidos para o eletrodo de pasta de carbono com diferentes teores de MnO₂-birnessita em tampão TRIS 0,1 mol/L (pH 8,0) contendo 1,67 mmol/L de íons sódio. v = 15 mV/s

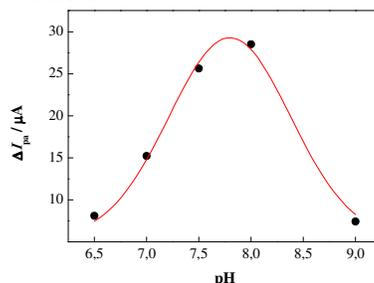


Figura 2. O efeito do pH sobre a resposta amperométrica do EPCM com óxido de manganês(IV) tipo birnessita em solução tampão TRIS 0,1 mol/L contendo 1,67 mmol/L de íons sódio. v = 50 mV/s.

Através dos resultados cronoamperométricos do EPCM com MnO₂-birnessita 15% (m/m), o potencial de +0,75 V foi escolhido para elaboração da curva analítica. O intervalo de resposta é de 4,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ a 7,4 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ com limite de detecção de 1,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. I_{pa} (μA) = 413,4 + 51,6 log[Na⁺]. O estudo de interferentes foi realizado com cloretos de metais alcalinos (Li⁺, K⁺, e Rb⁺) e alcalinos terrosos (Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺). O íon magnésio apresentou a maior interferência na resposta voltamétrica do sensor.

Agradecimentos

CNPq (Proc. 474367/2004-5) FAPESP (Proc. 2007/00600-7)

¹Feng Q.; Kanoh H.; Ooi K. J. Mater. Chem. **1999**, 9, 319.

²Ching S.; Petrovay D. J.; Jorgensen M. L.; Suib S. L. Inorg. Chem. **1997**, 36, 883.

³Bakardjieva, S.; Bezdicka, P.; Grygar, T. J. Solid State Electrochim. **2000**, 4, 306.

⁴Cachet-Vivier, V.; Bach, S.; Pereira-Ramos, J.P. Electrochim. Acta **1999**, 44, 2705.