

# Avaliação eletroquímica do eletrodo de carbono vítreo modificado com complexo dinuclear de oxo-manganês $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]^{3+}$ .

Bruno H. Freitas<sup>1</sup> (IC), Marcos F. S. Teixeira<sup>1\*</sup> (PQ).

1 – Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES) - Departamento de Física, Química e Biologia – Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP – Campus Presidente Prudente. E-mail: [funcao@fct.unesp.br](mailto:funcao@fct.unesp.br)

Palavras Chave: complexo de oxo-manganês, eletrodo modificado, Nafion<sup>®</sup>, voltametria cíclica.

## Introdução

Diante da potencialidade dos complexos de manganês(III) e (IV) como mediadores de elétrons e mimetizadores de sistema fotossíntese [1-3], torna-se interessante investigar os processos eletroquímicos dos eletrodos modificados com complexos polinucleares de oxo-manganês suportados em matrizes sólidas poliméricas (resina de troca-iônica), uma vez que compreendendo este mecanismo podem ser desenvolvidos sensores eletroquímicos para determinação de espécies de interesse.

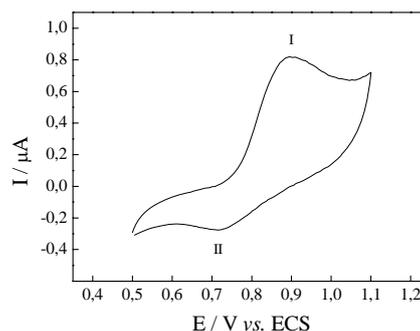
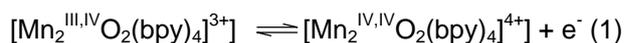
No presente trabalho estudou-se o comportamento eletroquímico de um eletrodo de carbono vítreo modificado com o complexo de oxo-manganês  $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]^{3+}$  imobilizado em Nafion<sup>®</sup> (ECVM-Nf- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$ ).

## Resultados e Discussão

A imobilização do complexo foi realizada através do método de troca iônica. Com o auxílio de uma micropipeta, 5  $\mu\text{L}$  de Nafion<sup>®</sup> foi depositado na superfície de um eletrodo de carbono vítreo (0,03  $\text{cm}^2$ ) e deixado secar a temperatura ambiente. A seguir o eletrodo foi imerso em uma solução de tampão acetato 0,1 mol/L contendo o complexo na concentração de  $1,0 \times 10^{-3}$  mol/L. A solução foi mantida em agitação magnética por 48 horas para garantir a imobilização do complexo no suporte polimérico. Em seguida o eletrodo modificado foi lavado com água deionizada e seco a temperatura ambiente.

O ECVM-Nf- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$  foi submetido à varredura de potenciais em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo de trabalho, eletrodo auxiliar de platina e eletrodo de referência calomelano saturado) em tampão acetato 0,1 mol/L (pH 4,5). Os voltamogramas cíclicos foram obtidos no intervalo de potenciais entre 0,5 e 1,1 V, utilizando um potenciostato/galvanostato  $\mu\text{AUTOLAB III}$  (Eco Chemie).

A Figura 1 apresenta o voltamograma cíclico obtido com o ECVM-Nf- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$ , na velocidade de varredura de 100 mV/s. Observa-se um pico anódico (I) em 0,90 V e um pico catódico (II) em 0,72 V. Os picos podem ser atribuídos ao par redox  $\text{Mn}^{\text{III}}\text{O}_2\text{Mn}^{\text{IV}} / \text{Mn}^{\text{IV}}\text{O}_2\text{Mn}^{\text{IV}}$ :



**Figura 1** - Voltamograma cíclico do ECVM-Nf- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$  em tampão acetato 0,1 mol/L (pH 4,5).  $v = 100$  mV/s.

Estudou-se a influência do pH sobre a resposta eletroquímica do ECVM-Nf- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$ . Os melhores resultados foram obtidos em pH 4,5, devido a instabilidade do complexo em soluções aquosas fortemente ácidas ou básicas [4].

A variação da velocidade de varredura no intervalo de 10 a 300 mV/s foi estudada. Obteve-se uma linearidade entre a corrente de pico e a velocidade de varredura para velocidades até 125 mV/s, indicando que o processo é controlado por mecanismo de superfície. Acima de 125 mV/s, ocorre um controle misto do processo redox, entre difusão e adsorção.

Os coeficientes de transferência eletrônica para região anódica ( $\alpha_a$ ) e catódica ( $\alpha_c$ ) foram calculados através equação de Tafel, encontrando-se os valores de 0,71 e 0,35, respectivamente, considerando um elétron envolvido na reação redox.

## Conclusões

Através dos resultados obtidos, avalia-se um futuro promissor para a aplicação do ECVM-Nf- $[\text{Mn}_2^{\text{III,IV}}\text{O}_2(\text{bpy})_4]$  em sistemas electrocatalíticos e no desenvolvimento de sensores eletroquímicos.

## Agradecimentos

FAPESP (2005/01296-4); CNPq (481827/2007-2)

<sup>1</sup> Tzedakis, T. *Electrochimica Acta*. **2000**, 46, 99.

<sup>2</sup> Baffert, C. et al, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 13624.

<sup>3</sup> Limburg, J. et al, *Science*. **1999**, 283, 1524.

<sup>4</sup> Cooper, S. R. e Calvin, M. J. *Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 6623.