

Preparação e Estudo de um Eletrodo Modificado Revestido com Filme de Nafion[®] Contendo o Complexo Oxo-Manganês-Fenantrolina

Wesley B. S. Machini (IC)*, Cibely S. Martin (PG), Marcos F. S. Teixeira (PQ). funcao@fct.unesp.br

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores (GPES) – Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB) – Faculdade de Ciências e Tecnologia (FCT) – Universidade Estadual Paulista (UNESP) – Presidente Prudente/SP.

Palavras Chave: Complexo Oxo-manganês, Eletrodo Modificado, Nafion[®].

Introdução

De todas as membranas de troca iônica, o Nafion[®] tem sido conhecido pelo seu amplo uso em indústrias químicas e em pesquisas catalíticas por suas propriedades anti-incrustantes, estabilidade térmica, inclusão de cátions, inércia química, resistência mecânica e biocompatibilidade¹. Objetivou-se com este trabalho preparar e estudar a influência do filme de polímero perfluorossulfonado no comportamento eletroquímico do eletrodo de carbono vítreo modificado (ECVM) com complexo oxo-manganês-fenantrolina.

Resultados e Discussão

O complexo $[\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_4$ (phen = 1,10-fenantrolina) (Fig. 1A) foi sintetizado de acordo com procedimentos descritos na literatura². Para a modificação do eletrodo depositou-se inicialmente uma alíquota de 5 μL da solução de Nafion[®] na superfície do eletrodo (previamente limpo e polido) pelo método “casting”. Em seguida, foi deixado em dessecador por 4 horas para total evaporação do solvente. Posteriormente, sucessivas gotas do complexo (10^{-3} mol/L) diluído em NaNO_3 0,5 mol/L foram adicionadas à superfície do eletrodo recoberto com matriz polimérica, para imobilização do material eletroativo. Após, o eletrodo modificado foi lavado com água deionizada e seco à temperatura ambiente.

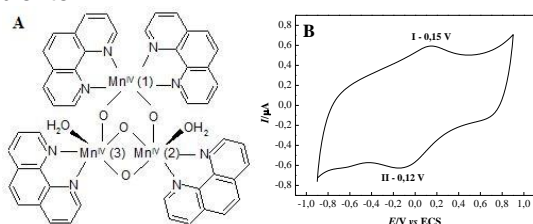


Figura 1. A) Representação estrutural do complexo; **B)** Voltamograma cíclico para o ECVM em NaNO_3 0,5 mol/L com velocidade de 25 mV/s.

Através do voltamograma obtido para o ECVM (Fig. 1B) foi possível observar 2 picos, sendo $E_{pa} = 0,15$ V vs. ECS (pico I) e $E_{pc} = 0,12$ V vs. ECS (pico II), os quais foram distintos dos valores obtidos para o complexo em solução aquosa³, sugerindo que o filme polimérico de troca-iônica alterou a estrutura e/ou afetou as propriedades eletroquímicas do

complexo imobilizado, proporcionando maior estabilidade, devido a reprodutibilidade dos perfis após sucessivas ciclagens de potenciais. O efeito do contra-íon (ânion) sobre o comportamento eletroquímico do ECVM foi realizado utilizando soluções de NaCl , NaNO_3 , NaH_2PO_4 e Na_2SO_4 a 0,5 mol/L. O potencial de meia-onda foi linearmente dependente com a razão de [carga do íon]/[raio hidratado], indicando a inserção do ânion na matriz polimérica. Para os cátions utilizou-se os eletrólitos suportes LiCl , NaCl , NH_4Cl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , BaCl_2 a 0,5 mol/L, onde observou-se que os potenciais do eletrodo modificado estão em função da camada de solvatação do cátion. A influência do pH entre 2 - 11 foi investigada em tampão acetato 0,1 mol/L com NaNO_3 0,5 mol/L, onde os voltamogramas cíclicos obtidos em pH abaixo de 4,0 e acima de 6,0 apresentaram um processo catódico irreversível, que pode ser atribuído a formação de Mn^{2+} e/ou quebra da estrutura do complexo devido a hidrólise do cátion metálico. O estudo da influência da concentração da solução polimérica de troca-iônica foi realizado por voltametria cíclica, utilizando concentrações de 1% a 5% (m/v) de Nafion[®] em etanol, demonstrando melhores resultados em Nafion[®] 4%. A espessura do filme polimérico também foi avaliada, variando a alíquota de deposição da solução de Nafion[®] 4% de 1 a 9 μL sobre a superfície do eletrodo. Os melhores valores de corrente do processo redox foram observados em 3 μL .

Conclusões

O filme polimérico de Nafion[®] influenciou no comportamento eletroquímico do eletrodo modificado, proporcionando maior estabilidade ao complexo $[\text{Mn}_3\text{O}_4(\text{phen})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4+}$ imobilizado. O ECVM demonstrou melhor desempenho utilizando tampão acetato 0,1 mol/L com NaNO_3 0,5 mol/L em pH 5,0. O melhor perfil voltamétrico foi obtido para um eletrodo recoberto com 3 μL de Nafion[®] 4% (m/v).

Agradecimentos

CNPq (481827/2007-2) e FAPESP (2010/12524-6).

¹ Nasef, M. M.; Yahata, A. H. *Desalination*, **2009**, 249, 667.

² Reddy, K. R.; Rajasekharan, M. V.; Arulsamy, N.; Hodgson, D. J. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 2283.

³ Machini, W. B. S.; Teixeira, M. F. S.; Martin, C. S. In: *XXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP*, **2010**.