

Estudo Eletroquímico do Complexo Di(μ -hidroxo)dicobre(II)-Fenantrolina/Nafion[®] sobre Eletrodo de Carbono Vítreo

Juliane B. Coladello (IC), Cibely S. Martin (PG) e Marcos. F. S. Teixeira* (PQ)

* funcao@fct.unesp.br

Grupo de Pesquisa em Eletroanalítica e Sensores – (GPES)-Departamento de Física, Química e Biologia (DFQB), Universidade Estadual Paulista (UNESP) – CEP 19.060-900 – Presidente Prudente/SP

Palavras Chave: Eletrodo modificado, Complexo Cobre-Fenantrolina,

Introdução

Biomimetizadores são compostos que reproduzem propriedades enzimáticas, sendo de menor custo, maior facilidade de manuseio e maior estabilidade, quando comparado com as enzimas. Assim, a utilização de biomimetizadores enzimáticos têm sido foco de muitos estudos e de grande avanço no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. Dessa forma o objetivo desse trabalho foi estudar as propriedades eletroquímicas do eletrodo de carbono vítreo modificado com o complexo $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{phen})_2](\text{ClO}_4)_2$, para futura aplicação como sensor biomimético.

Resultados e Discussão

A síntese do complexo $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2(\text{phen})_2]^{2+}$ (phen = 1,10 - fenantrolina) foi realizado de acordo com os procedimentos descritos na literatura². Antes da modificação o eletrodo foi submetido a um tratamento de limpeza em solução “piranha”. Após a limpeza, uma alíquota de 5 μL do polímero perfluorosulfonado (Nafion[®]) foi depositada sobre a superfície do eletrodo pelo método “casting”, em seguida foi deixado em dessecador de 8 a 10 horas para a total evaporação do solvente, formando o filme ultrafino na superfície do eletrodo. Sobre o filme polimérico foi adicionando 50 μL da solução de 1,0 mmol L^{-1} do complexo em NaNO_3 a 0,5 mol L^{-1} . O eletrodo foi lavado com água deionizada e submetido a varreduras de potenciais em KCl 0,5 mol L^{-1} . O estudo voltamétrico foi realizado em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência, eletrodo de carbono vítreo modificado como eletrodo de trabalho e eletrodo de fio de platina como eletrodo auxiliar. Para o complexo em solução aquosa foi observado dois pares redox atribuídos ao par redox $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ ($E_{\text{pa}} = -0,074 \text{ V}$ e $E_{\text{pc}} = -0,128 \text{ V}$ vs. ECS) e $\text{Cu(II)}/\text{Cu(III)}$ ($E_{\text{pa}} = 0,300 \text{ V}$ e $E_{\text{pc}} = 0,219 \text{ V}$ vs. ECS), enquanto para o eletrodo modificado (Fig.1) foi observado um único processo redox ($E_{\text{pa}} = 0,054 \text{ V}$ e $E_{\text{pc}} = -0,111 \text{ V}$ vs. ECS), onde o processo redox observado foi atribuído ao par redox $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$. Nenhum processo redox atribuído ao par redox $\text{Cu(II)}/\text{Cu(III)}$ foi observado, podendo ser atribuído a forte aderência do complexo à membrana de troca iônica, onde os orbitais d estão completamente sobrepostos com os orbitais do grupo sulfônico da

membrana. Essa sobreposição impossibilita a perda de elétrons para a formação de Cu(III) . Esse comportamento indica que a imobilização da espécie eletroativa no filme de troca-iônica alterou a estrutura e/ou afetou as propriedades eletroquímicas do complexo. O estudo da velocidade de varredura demonstrou processo redox controlado por mecanismo de superfície para baixos valores de varredura, com concentração de espécies eletroativas (Γ) na superfície do eletrodo equivalente a $9,02 \times 10^{-10} \text{ mol cm}^{-2}$. Enquanto para altos valores de varredura ($> 50 \text{ mV s}^{-1}$) o processo demonstra processo controlado por difusão. A diferença de potencial observado ($\Delta E = 165 \text{ mV}$) indicam um processo quasi-reversível.

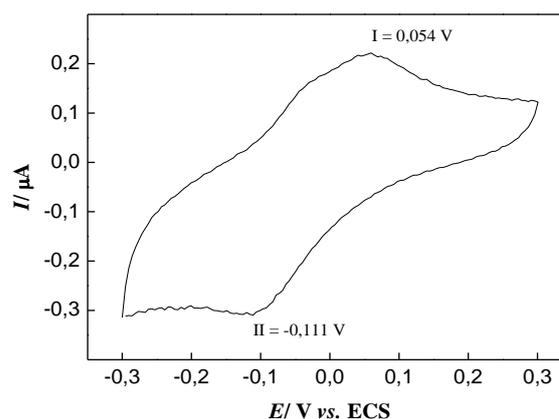


Figura 1. Voltamograma cíclico do eletrodo modificado com o complexo Di(μ -hidroxo)dicobre(II)-Fenantrolina imobilizado em Nafion[®]. Estudo realizado em KCl 0,5 mol L^{-1} a uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} .

Conclusões

O eletrodo modificado demonstrou resultados satisfatórios, onde o complexo imobilizado apresentou atividade eletroquímica promissora para utilização como mediador eletrônico e futura aplicação como um sensor biomimético.

Agradecimentos

CNPq 507216/2010-5 e FAPESP 2010/12624-5

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

² Harris, C.M.; Sin, E. Walke, W.R.; Woollia, P.R.; *Aust J. Chem.*, **1968**, 631.