



## DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO COM COBRE DIVALENTE ADSORVIDO E INTERCALADO EM COMPOSTO LAMELAR

Bárbara Bulhões Cazula (PIBIC/CNPq-FA-Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: amlazarin2@uem.br

Universidade Estadual de Maringá / Departamento Química / Maringá, PR.

### Ciências Exatas e da Terra - Química

**Palavras-chave:** intercalação, ácido ascórbico, voltametria cíclica

### Resumo

O composto cristalino lamelar fosfato de cálcio (CaP) foi sintetizado e intercalado com o ácido p-aminobenzóico (PABA), resultando no composto CaP/PABA. Neste composto lamelar foi adsorvido o íon Cu(II), com formação de complexo lamelar metalado (CaP/PABA/Cu(II)). Esse composto foi utilizado para construção de eletrodos quimicamente modificados juntamente com pasta de carbono. Todos estes compostos foram caracterizados através da análise elementar, difração de raios X, espectros na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e estudo eletroquímico usando a técnica de voltametria cíclica.

### Introdução

Atualmente, é grande o interesse no desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados para a determinação de neurotransmissores em vivo e em vitro. O ácido ascórbico é um importante neurotransmissor do sistema nervoso central de mamíferos. A deficiência de ascórbico no sistema nervoso central causa sérias doenças como mal de Parkinson e Esquizofrenia. Dos vários trabalhos encontrados na literatura merecem atenção especial os que envolvem materiais modificadores contendo íons de metais de transição, formando complexos suportados para desenvolver novos sensores eletroquímicos para moléculas de interesse biológico (RAJ, OHSAKA, 2001). Neste trabalho, primeiramente foi sintetizado o composto inorgânico cristalino lamelar fosfato de cálcio (CaP) e em seguida o ácido p-aminobenzóico (PABA) foi intercalado, gerando o composto CaP/PABA. O

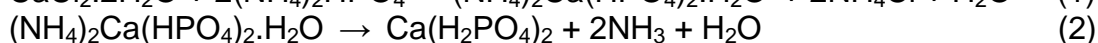




complexo de Cu(II) foi obtido a partir da reação, em meio etanólico, de  $\text{CuCl}_2$  com o composto CaP/PABA. Estes materiais foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, espectros na região do infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e estudo eletroquímico através da técnica de voltametria cíclica.

## Materiais e Métodos

O fosfato de cálcio foi sintetizado pela reação do cloreto de cálcio com o fosfato de amônio dibásico sob aquecimento de 363 K, cujas reações podem ser escritas:



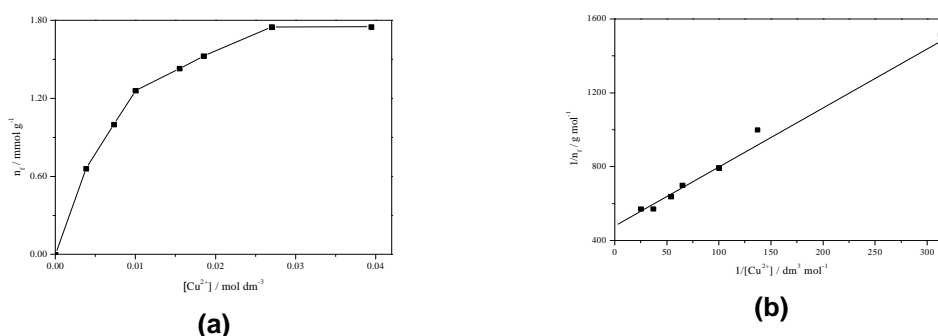
A intercalação foi realizada pela agitação em banho termostatzado do fosfato de cálcio em solução etanólica do ácido p-aminobenzóico. A adsorção do íon metálico Cu(II) na superfície foi efetuada em meio etanólico ( $25,0 \text{ cm}^3$ ), nas concentrações  $3,5 \times 10^{-3}$  a  $4,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaP/PABA, que foram agitadas mecanicamente por duas horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se  $5,00 \text{ cm}^3$  do sobrenadante para a determinação em triplicata das concentrações do metal no equilíbrio ( $C_s$ ), por titulação direta com EDTA  $0,010 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , usando-se como indicador murexida. Por diferença do número de mols do metal adicionado ( $n_a$ ) e o número de diferença do número de mols no equilíbrio ( $n_s$ ) (não adsorvido), dividido pela massa do composto intercalado (m), determinou-se o valor de ( $n_f$ ), número de mols de metal adsorvido na superfície por grama de composto intercalado, sendo, portanto uma medida do grau de cobertura para cada uma das condições experimentais utilizadas. As medidas eletroquímicas foram efetuadas em um Sistema eletroquímico Autolab Eco Chemie B.V. Os eletrodos de trabalho de pasta de carbono foram formados por uma mistura de grafite em pó (20 mg) com 20 mg dos compostos CaP/PABA e CaP/PABA/Cu(II), mais uma gota de Nujol. Esta é colocada na extremidade de um tubo de vidro que contém uma placa de platina, soldada a um fio de platina e este a um fio de cobre.

## Resultados e Discussão





A análise elementar de cálcio e fósforo para o composto sintetizado fosfato de cálcio foram 26,3 e 17,2 %, respectivamente. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . A quantidade do ácido p-aminobenzóico intercalado no fosfato de cálcio foi de 6,33 % de átomos do nitrogênio, que corresponde  $4,52 \text{ mmol g}^{-1}$ . Nos difratogramas de raios X, observou-se uma distância de  $d = 1570 \text{ pm}$ , no fosfato de cálcio intercalado com o ácido p-aminobenzóico, quando comparado com  $d = 697 \text{ pm}$  da matriz. Os espectros na região do infravermelho dos compostos apresentaram bandas na região de estiramento e deformação O-H ( $3400\text{-}1550 \text{ cm}^{-1}$ ) que é devido ao grupo OH do fosfato. As bandas características dos grupos fosfatos aparecem em  $1033$  e  $1010 \text{ cm}^{-1}$ . No composto intercalado é possível verificar a presença de bandas atribuídas às vibrações do grupo N-H ( $3400$  a  $3300 \text{ cm}^{-1}$ ) e as demais bandas da matriz inorgânica poucas mudanças sofreram com a intercalação. Através da micrografia do CaP e intercalado com o PABA observou-se à presença de placas paralelas mostrando que a morfologia do cristal é lamelar. Na Figura 1a encontra-se a isoterma de adsorção do íon metálico Cu(II) no CaP/PABA e na Figura 1b a forma linearizada da isoterma. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos ( $n_f$ ) foi  $1,75 \text{ mmol g}^{-1}$  para CaP/PABA/Cu(II). O número médio de ligantes coordenados ao íon metálico ( $n$ ) 4 e o coeficiente de seletividade ( $\Gamma_n$ )  $453 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ .



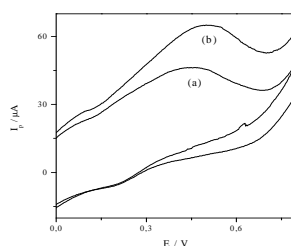
**Figura 1-** (a) Isoterma de adsorção do íon metálico  $\text{Cu}^{2+}$  imobilizado na superfície do CaP/PABA, em solução etanólica, a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . (b) sua forma linearizada ( $1/n_f$  versus  $1/[\text{Cu}^{2+}]$ ).

Após a preparação dos eletrodos quimicamente modificados foram obtidos os voltamogramas cíclicos, no intervalo de potencial de  $-1,0$  a  $1,0 \text{ V}$ , sob argônio. Para o eletrodo modificado com CaP/PABA nenhuma corrente de pico foi observada, entretanto, um acoplamento redox foi verificado ao se usar o eletrodo CaP/PABA/Cu(II). Observou-se que o potencial médio foi





de  $E_m = 0,16$  V. Para verificar a estabilidade química do CaP/PABA/Cu(II), foram feitas várias varreduras numa faixa de potencial entre -1,0 e 1,0 V vs ECS a uma velocidade de varredura de  $20 \text{ mVs}^{-1}$  com o eletrodo modificado imerso numa solução de tampão fosfato  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ . Os resultados indicam que nenhuma variação significativa foi observada antes de 100 ciclos redox. As intensidades de corrente de pico permaneceram praticamente constantes, logo o complexo de cobre (II) está fortemente aderido sobre o CaP/PABA. A oxidação do ácido ascórbico na superfície do eletrodo CaP/PABA/Cu(II) é mostrado na Figura 2. A curva de voltametria cíclica na presença de  $1,6 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$  de solução de ácido ascórbico em pH 7,2 mostrou um aumento da corrente de pico anódico do eletrodo.



**Figura 2:** Voltamograma cíclico do eletrodo CaP/PABA/Cu(II) na ausência (a) e na presença do ácido ascórbico (b). Velocidade de varredura:  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

## Conclusões

O fosfato de cálcio foi sintetizado e este composto apresentou-se cristalino e lamelar. O resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção da CaP/PABA/Cu(II). As características do eletrodo CaP/PABA/Cu(II) fazem com que ele seja muito atrativo para ser utilizado como sensor para o ácido ascórbico.

## Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá, CNPq.

## Referência

RAJ, C. R. OHSAKA, T. Electroanalysis of ascorbate and dopamine at a gold electrode modified with a positively charged self-assembled monolayer. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. vol. 496, n. 1-2, p. 44-49, 2001.

