

## PREPARAÇÃO DE UM ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM COMPLEXO DE Co(II) PARA ELETROOXIDAÇÃO DO ÁCIDO ASCÓRBICO

Gilberto Henrique Bardini Aristides (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: bardinihenrique@gmail.com

Universidade Estadual de Maringá / Centro de Ciências Exatas/Maringá, PR.

### Ciências Exatas e da Terra - Química

**Palavras-chave:** intercalação, estudo eletroquímico, ácido ascórbico

### Resumo:

O composto fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi intercalado com ácido 3-aminobenzóico (MABA) e adsorvido com o Co(II). Primeiramente efetuou-se a intercalação do MABA no composto CaPP, gerando o composto CaPP/MABA e neste foi adsorvido o íon Co(II), através da reação de  $\text{CoCl}_2$  em solução etanólica. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, área superficial específica e estudo eletroquímico.

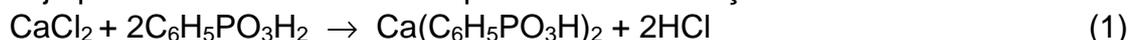
### Introdução

Os compostos inorgânicos cristalinos lamelares se agrupam numa classe relativamente nova, que se caracteriza por apresentar uma seqüência infinita de camadas. Durante a inserção de moléculas nos compostos cristalinos ocorre uma reação interativa com a entrada da espécie no espaço livre da galeria. Este efeito contribui para o entendimento do comportamento do composto lamelar. Este processo começa com uma forte reorganização do sólido, ocasionando um aumento na distância interlamelar, que pode ser observado através dos picos em baixos valores de  $2\theta$ , como mostra a técnica de raios X (ALBERTI, BEIN, 1996). A caracterização dos fenilfosfonatos intercalados com compostos orgânicos têm despertado interesses, uma vez que podem atuar como ligantes para a coordenação de íons metálicos em sua superfície e serem utilizados na construção de eletrodos quimicamente modificados, juntamente com pasta de carbono (EPC), no estudo do comportamento eletroquímico destes compostos, em eletroanálise e eletrocatalise (RAJ, OHSAKA, 2001).

No presente trabalho o composto fenilfosfonato de cálcio (CaPP) foi intercalado com ácido 3-aminobenzóico (MABA) e adsorvido com o Co(II). Primeiramente efetuou-se a intercalação do MABA no composto CaPP, gerando o composto CaPP/MABA e neste foi adsorvido o íon Co(II), através da reação de  $\text{CoCl}_2$  em solução etanólica. Os compostos foram caracterizados por análise elementar, difração de raios X, área superficial específica e estudo eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica.

## Materiais e métodos

O fenilfosfonato de cálcio foi preparado pela reação do cloreto de cálcio com o ácido fenilfosfônico, sendo que após a mistura em meio aquoso, é adicionado hidróxido de sódio, cujo procedimento utilizado é representado na reação abaixo:

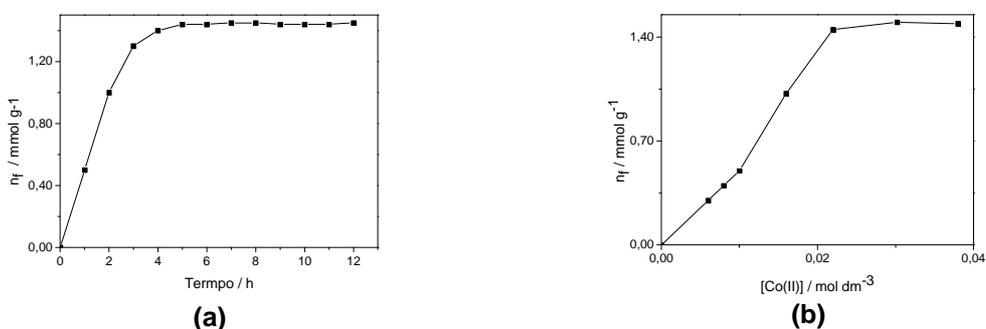


A intercalação foi realizada pela agitação em banho termostatizado do fenilfosfonato de cálcio em solução etanólica do ácido 3-aminobenzóico. O método de batelada foi utilizado na obtenção das isotermas de tempo e de concentração na adsorção do íon Co(II) no CaPP/MABA. O número de mols de metal adsorvido na superfície por grama do CaPP/MABA é calculado pela diferença entre o número de mols de Co(II) adicionado ( $n_a$ ) e o número de mols de metal no equilíbrio ( $n_s$ ) (não adsorvido), dividido pela massa do composto CaPP/MABA ( $m$ ) como mostra a equação  $n_f = (n_a - n_s)/m$ . Em todas as determinações foram usados aproximadamente 100,0 mg em vários frascos, aos quais foram adicionados 10,0  $\text{cm}^3$  de solução de Co(II) em etanol para o composto CaPP/MABA. As suspensões foram agitadas em agitador orbital em banho termostatizado à  $298 \pm 1$  K. Após a agitação foram retiradas alíquotas do sobrenadante, a fim de se determinar as concentrações do metal no equilíbrio ( $C_s$ ), o que foi feito por titulação direta com EDTA ( $0,010 \text{ mol dm}^{-3}$ ), usando-se murexida como indicador. As medidas eletroquímicas foram efetuadas em um Potenciostato 263A.EG&C PAR. O eletrodo de referência usado foi o eletrodo Ag/AgCl saturado com KCl, dupla junção, Orion, modelos 90-02 ( $E^\circ = 0,197 \text{ V vs EPH}$ ) e o eletrodo auxiliar foi um fio de platina. O eletrodo de trabalho utilizado para o estudo foi o eletrodo de pasta de carbono CaPP/MABA e CaPP/MABA/Co. As pastas foram preparadas misturando-se 20 mg do composto, 30 mg de grafite e uma gota de nujol. Os eletrodos foram construídos colocando-se na extremidade de um tubo de vidro de 5 mm de diâmetro interno uma placa de platina, deixando uma cavidade de 2 mm na extremidade para colocação da pasta. A esta placa foi soldado um fio de platina e, a este, um fio de cobre para contato elétrico com o aparelho

## Resultados e Discussão

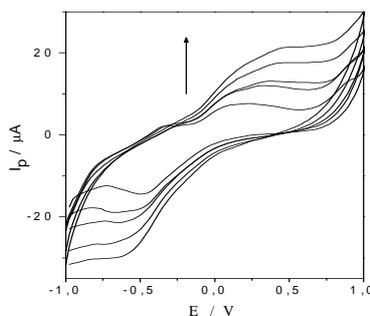
A análise elementar de cálcio, fósforo, carbono e hidrogênio para o composto sintetizado fenilfosfanato de cálcio foram 10,1, 15,6, 37,2 e 3,0 %, respectivamente. A partir desses resultados propôs-se a seguinte fórmula molecular  $\text{Ca}(\text{HO}_3\text{PC}_6\text{H}_5)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . A quantidade do ácido 3-aminobenzóico intercalado no fenilfosfonato de cálcio foi de 4,5 % de átomos do nitrogênio, que corresponde 3,2  $\text{mmol g}^{-1}$ . O difratograma de raios X do fenilfosfonato de cálcio apresentou picos finos e intensos, caracterizando a cristalinidade do composto. A primeira reflexão aparece em  $2\theta = 5,92^\circ$  correspondente a uma distância interlamelar igual a 1494 pm. Como esperado, esta distância aumenta quando o ácido 3-aminobenzóico é intercalado, sendo  $2\theta = 5,52^\circ$  correspondente a uma distância interlamelar igual a 1601 pm. Um aumento de apenas 107 pm em comparação com a matriz original, mostrando que a intercalação ocorre exclusivamente na superfície externa do suporte inorgânico. A área do composto fenilfosfonato de cálcio foi igual a  $26,6 \pm 0,3$

$\text{m}^2\text{g}^{-1}$ . Quando esse composto é intercalado com ácido 3-aminobenzóico observa-se que a área aumenta para  $27,4 \pm 0,5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ . Este fato pode ser devido à acomodação das aminas dentro da região interlamelar. As isotermas com variação do tempo foram feitas com o objetivo de se obter a condição necessária para o processo de adsorção atingir o máximo de saturação. A Figura 1a mostra os dados obtidos entre 1 a 12 h e concentrações fixas  $2,20 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{CoCl}_2$  e massa constante da matriz. Através do patamar obtido pode-se considerar que o tempo ótimo para a realização das isotermas com variação de concentração é de 4 h. A Figura 1b mostra a isoterma obtida variando-se a concentração do  $\text{Co(II)}$ . Verificou-se que, com o aumento da concentração o número de moles fixos de cobalto adsorvido alcança um patamar, condição em que os sítios de adsorção são ocupados. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos ( $n_f$ ) foi de  $1,44 \text{ mmol.g}^{-1}$ .



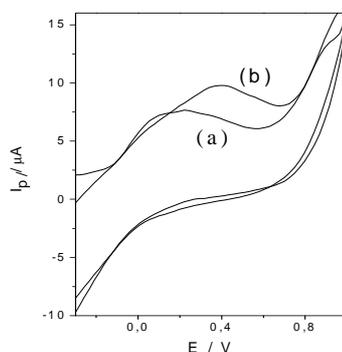
**Figura 1-** (a) Isoterma com variação de tempo da adsorção da solução etanólica  $2,20 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  de  $\text{CoCl}_2$  com 100,0 mg do CaPP/MABA. (b) Isoterma de adsorção do íon metálico  $\text{Co(II)}$  imobilizado na CaPP/MABA em solução etanólica, a  $25^\circ\text{C}$

Após a preparação dos eletrodos quimicamente modificados foram obtidos os voltamogramas cíclicos, no intervalo de potencial de -1,0 a 1,0 V, sob argônio. Para o eletrodo modificado com CaPP/MABA nenhuma corrente de pico foi observada, entretanto, um acoplamento redox foi verificado ao se usar o eletrodo CaPP/MABA/Co. Nesse caso, observou-se que o potencial médio foi de  $E_m = -0,16 \text{ V}$ , estimado pela média aritmética simples dos potenciais de pico. A resposta de corrente de pico do eletrodo CaPP/MABA/Co em vários ciclos voltamétricos apresentou uma dependência em relação ao aumento da velocidade de varredura (Figura 2).



**Figura 2.** Comportamento eletroquímico dos voltamogramas cíclicos do CaPP/MABA/Co ( $\mu = 0,10 \text{ mol/L}$  em tampão fosfato a  $25^\circ\text{C}$ ), em função da velocidade de varredura: em ordem crescente (20, 40, 60, 80 e  $100 \text{ mVs}^{-1}$ ).

A oxidação do ácido ascórbico na superfície do eletrodo CaPP/MABA/Co é mostrado na Figura 3. A curva de voltametria cíclica na presença de  $1,1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$  de solução de ácido ascórbico mostrou um considerável aumento da corrente de pico anódico do eletrodo.



**Figura 3.** Voltamograma cíclico do eletrodo CaPP/MABA/Co na ausência (a) e presença (b) do ácido ascórbico (solução tampão fosfato  $0,10 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Velocidade de varredura:  $20 \text{ mVs}^{-1}$ .

## Conclusões

Os compostos foram obtidos e apresentaram-se lamelares. Quando o fenilfosfonato de cálcio é intercalado com o ácido 3-aminobenzóico há aumento da distância interlamelar para uma melhor acomodação das moléculas. A área superficial do fenilfosfonato de cálcio intercalado com o ácido 3-aminobenzóico é maior quando comparado com o composto original. A análise do resultado da isoterma de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção da CaPP/MABA adsorvida com o Co(II). Os eletrodos não apresentaram mudanças significativas em suas respostas após 100 determinações, o que caracteriza uma boa estabilidade quando se trata de eletrodo de pasta de carbono. Essas características fazem com que o presente material seja muito atrativo para ser utilizado como sensor para ácido ascórbico.

## Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá, Fundação Araucária

## Referência

ALBERTI, G. BEIN, T. **Solid-state supramolecular chemistry: two-and-three-dimensional inorganic networks**. 1 ed. New York: Pergamon, 1996.

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.