

ELETRCATÁLISE DO ÁCIDO ASCÓRBICO UTILIZANDO ELETRODO DE PASTA DE CARBONO COM COBALTO DIVALENTE ADSORVIDO NO FOSFATO DE CÁLCIO INTERCALADO COM MABA

Mauricio Guilherme Vieira (PIBIC/CNPq/FA/Uem), Angélica Machi Lazarin (Orientadora), e-mail: mauricio.g.v@hotmail.com

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

Ciências Exatas e da Terra - Química

Palavras-chave: intercalação, voltametria cíclica, adsorção

Resumo:

O composto fosfato de cálcio (CaP) foi preparado e intercalado com o ácido 3-aminobenzóico (MABA), resultando no composto CaP/MABA. Em seguida na superfície do composto CaP/MABA foi adsorvido o íon Co(II) (CaP/MABA/Co(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, espectroscopia na região do infravermelho e estudo eletroquímico utilizando a técnica de voltametria cíclica.

Introdução

Os compostos inorgânicos cristalinos lamelares se agrupam numa classe relativamente nova, que se caracteriza por apresentar uma seqüência infinita de camadas. Nestes últimos trinta anos, o procedimento experimental com estes tipos de compostos, influenciou de maneira intensa a Química do estado sólido e a síntese de novos materiais (RUIZ, AIROLDI, 2005).

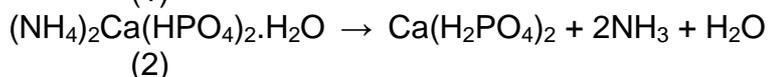
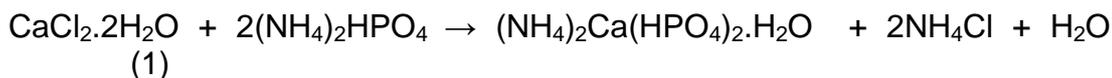
A caracterização dos fosfatos intercalados com compostos orgânicos têm despertado interesses, uma vez que podem atuar como ligantes para a coordenação de íons metálicos em sua superfície e serem utilizados na construção de eletrodos quimicamente modificados, juntamente com pasta de carbono (EPC), no estudo do comportamento eletroquímico destes compostos, em eletroanálise e eletrocatalise (CAZULA, LAZARIN, 2017).

No presente trabalho foi estudado o comportamento eletroquímico do eletrodo quimicamente modificado (EQMs) com o composto fosfato de cálcio (CaP) intercalado com ácido 3-aminobenzóico (MABA) e adsorvido com o Co(II). Primeiramente efetuou-se a intercalação do MABA no composto CaP, gerando o composto CaP/MABA e neste foi adsorvido o íon Co(II), através da reação de CoCl_2 em solução etanólica. Os compostos foram caracterizados por análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho. O comportamento eletroquímico foi estudado por voltametria

cíclica, utilizando EQMs com os materiais incorporados em eletrodo de pasta de carbono, sendo estes utilizados na eletrocatalise do ácido ascórbico.

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 termostatizado do fosfato de cálcio em solução etanólica do ácido m-aminobenzóico. A adsorção do íon metálico Co(II) na superfície foi efetuada em meio etanólico (25,0 cm³), nas concentrações 1,0 x 10⁻³ a 2,0 x 10⁻² mol.dm⁻³. Em cada amostra, adicionou-se aproximadamente 100 mg de CaP/MABA, que foram agitadas mecanicamente por duas horas, a temperatura ambiente. Após a decantação, pipetou-se 5,00 cm³ do sobrenadante para a determinação em triplicata das concentrações do metal no equilíbrio (C_s), por titulação direta com EDTA 0,010 mol 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/MABA e CaP/MABA/Co(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 Ca(H₂PO₄)₂. A quantidade do ácido m-aminobenzóico intercalado no fosfato de cálcio foi de 9,07 % de átomos do nitrogênio, que corresponde 6,48 mmol g⁻¹. Os espectros do fosfato de cálcio e intercalado com o ácido 3-aminobenzóico apresentaram bandas na região de estiramento e deformação O-H (3400-1550 cm⁻¹) que é devido ao grupo OH do fosfato. As bandas características dos grupos fosfatos aparecem em 1033 e 1010 cm⁻¹. No espectro do fosfato de cálcio

intercalado com o ácido 3-aminobenzóico não é possível verificar a presença de bandas atribuídas às vibrações do grupo N-H (3400 a 3300 cm^{-1}) e as demais bandas da matriz inorgânica poucas mudanças sofreram com a intercalação.

Na Figura 1a encontra-se a isoterma de adsorção do íon metálico Co(II) no CaP/MABA e na Figura 1b a forma linearizada da isoterma. O valor obtido para o número máximo de mols adsorvidos (n_f) foi $0,30\text{ mmol g}^{-1}$ para CaP/MABA/Co(II). O número médio de ligantes coordenados ao íon metálico (n) 2 e o coeficiente de seletividade (Γ_n) $85\text{ dm}^3\text{ mol}^{-1}$.

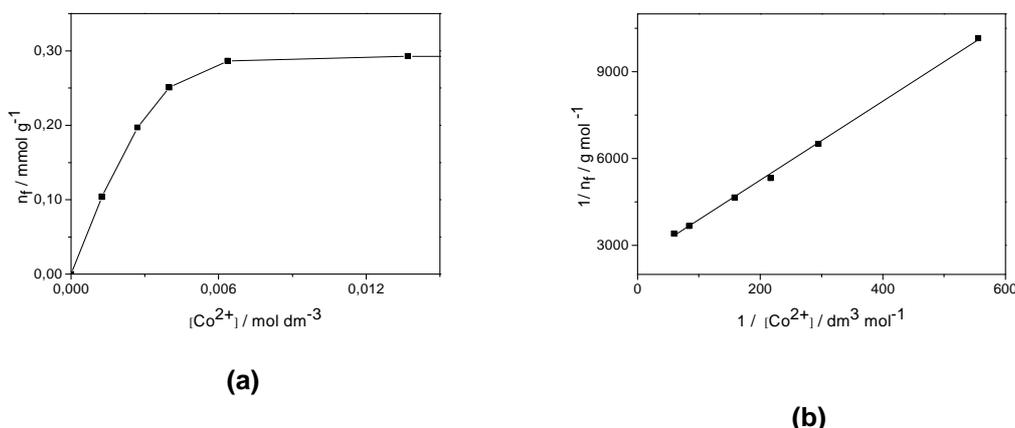


Figura 1- (a) Isoterma de adsorção do íon metálico Co^{2+} imobilizado na superfície do CaP/MABA, em solução etanólica, a $25\text{ }^\circ\text{C}$. (b) sua forma linearizada ($1/n_f$ versus $1/[Co^{2+}]$).

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/MABA nenhuma corrente de pico foi observada, entretanto, um acoplamento redox foi verificado ao se usar o eletrodo CaP/MABA/Co(II). Observou-se que o potencial médio foi de $E_m = 0,06\text{ V}$. Para verificar a estabilidade química do CaP/MABA/Co(II), foram feitas várias varreduras numa faixa de potencial entre $-1,0$ e $1,0\text{ V}$ vs ECS a uma velocidade de varredura de 20 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 cobalto (II) está fortemente aderido sobre o CaP/MABA. A natureza do eletrólito de suporte variando o cátion e ânion (tampão fosfato, KCl, NH_4Cl , $NaNO_3$ e NH_4NO_3) não produziu qualquer influência significativa sobre E_m . Estes resultados indicam que os eletrólitos suporte não estão interagindo com a superfície da matriz e não produzem mudanças significativas no potencial médio.

A oxidação do ácido ascórbico na superfície do eletrodo CaP/MABA/Co(II) é mostrado na Figura 2. A curva de voltametria cíclica na presença de $1,0 \times 10^{-3}\text{ mol dm}^{-3}$ de solução de em pH 7,2 mostrou um aumento da corrente de pico anódico do eletrodo.

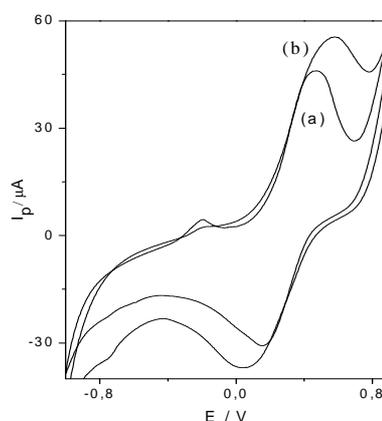


Figura 2: Voltamograma cíclico do eletrodo CaP/MABA/Co(II) na ausência (a) e na presença do ácido ascórbico (b). Velocidade de varredura: 20 mVs⁻¹.

Conclusões

O fosfato de cálcio foi sintetizado e este composto apresentou-se cristalino e lamelar. O resultado das isotermas de adsorção forneceu subsídio comprobatório da obtenção do CaP/MABA/Co(II). Estes materiais podem ser usados com sucesso nas medidas de adsorção e pré-concentração de íons metálicos de soluções etanólicas. Não se observou lixiviação do complexo. A natureza do eletrólito suporte não afetou significativamente a resposta dos eletrodos. 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 os presentes materiais sejam muito atrativos para serem utilizados como sensores para ácido ascórbico.

Agradecimentos

UEM – Universidade Estadual de Maringá, CNPq – Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Referências

CAZULA, B.B. LAZARIN, A. M. Development of chemically modified carbon paste electrodes with transition metal complexes anchored on silica gel. **Materials Chemistry and Physics**. vol. 186, p. 470-477, 2017.

RUIZ, V. S. O. AIROLDI, C. Intercalation and Thermochemistry of Amines in Lamellar Titanium Phenylarsonate, **Journal Brazilian Chemical Society**. vol. 16, p, 1030-1037, 2005.