ESTUDOS DAS PROPRIEDADES ELETROCATALÍTICAS DE DIFERENTES NANOCOMPÓSITOS TiO_2/C

Bianca Siqueira Schveigert (PROVIC), Dhésmon Lima (Co-orientador), Christiana Andrade Pessôa (Orientadora), Elias da Costa (PQ) e-mail: bianca_schveigert@hotmail.com
Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Área: 1.00.00.00-3, Sub-área: 1.06.04.03-0.
Palavras-chave: eletrodos de pasta de carbono, óxido de titânio, eletrocatálise.

Resumo

Neste trabalho, as propriedades eletrocatalíticas de nanocompósitos TiO_2/C em relação à eletro-oxidação dos neurotransmissores adrenalina (AD) e dopamina (DP) foram investigadas, por meio da aplicação dos referidos compósitos na preparação de eletrodos de pasta de carbono (EPC/TiO_2). Estudos voltamétricos realizados em meio da sonda eletroquímica $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ mostraram que o EPC/$TiO_2$15 (temperatura de síntese: 40ºC; proporção TiO_2: álcool furfurílico: 1:0,6; $[H^+]$: 0,1 mol L^{-1}; temperatura de pirólise: 900 °C) apresentou uma maior intensidade de corrente e menor separação entre os potenciais de pico, comparando-se com os eletrodos preparados a partir dos outros nanocompósitos estudados ou grafite. O EPC/TiO_2 foi capaz de eletrocatalisar a oxidação dos neurotransmissores AD e DP, mostrando diminuição do potencial de oxidação de 80 mV para AD e de 110 mV para DP, em relação ao EPC/grafite. Para a DP, além da redução do sobrepotencial, foi observado também um incremento nas correntes de pico. Os estudos evidenciaram, portanto, as propriedades eletrocatalíticas do material estudado, sugerindo seu potencial de aplicação na construção de sensores eletroquímicos.

Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2), encontra aplicações em diversas áreas, devido às suas propriedades eletrocatalíticas e semicondutoras, alta estabilidade contra fotocorrosão, superfície hidrofílica e fotoatividade sob radiação ultravioleta. Tais características, juntamente com seu baixo custo, possibilitam sua utilização em diversos ramos da tecnologia, como no desenvolvimento de sensores e em dispositivos para produção de energia.[1,2] Devido a estas propriedades, as quais resultam do sinergismo existente entre as características dos materiais que os formam, compósitos têm atraído grande interesse por parte de pesquisadores. Por exemplo, Meng e colaboradores[3] prepararam nanocompósitos a partir de NTC e TiO_2 sobre eletrodos de carbono vítreo para a determinação voltamétrica de hidroquinona (HQ) e catecol (CC).

Os eletrodos de pasta de carbono (EPC) são extensivamente utilizados em Eletroquímica e Eletroanalítica, devido a vantagens como fácil preparação, baixo custo, superfície renovável e também possibilidade de utilização em uma ampla faixa de potenciais.[4,5] Devido a isso, sensores eletroquímicos baseados em EPC encontram potenciais aplicações na detecção e monitoramento de espécies químicas de interesse biológico, farmacológico e ambiental. Tradicionalmente, os EPC são preparados a partir de grafite em pó, porém a substituição por outras formas de carbono (como carvão ativado, grafeno e NTC) ou nanocompósitos vêm sendo bastante estudada, como uma tentativa de melhorar as propriedades de tais eletrodos e aumentar possibilidades de aplicação. Devido às propriedades condutoras dos materiais de carbono e às propriedades eletrocatalíticas do TiO_2, nanocompósitos de TiO_2/C podem consistir em um material atrativo para a fabricação de EPC. Neste sentido, o presente trabalho descreve a preparação de

EPC empregando os referidos nanocompósitos, assim como o estudo das propriedades eletrocatalíticas dos mesmos na presença de dois neurotransmissores: adrenalina (AD) e dopamina (DP).

Materiais e Métodos

Os EPC foram construídos por meio da mistura física entre os nanocompósitos TiO_2/C e óleo mineral, seguida pela inserção na extremidade de um tubo plástico provido de contato elétrico. As medidas eletroquímicas foram realizadas a partir da técnica de voltametria cíclica, em uma solução de KCl 0,1 mol L^{-1} contendo 0,01 mol L^{-1} de $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ e empregando-se uma célula eletroquímica contendo um eletrodo de Pt, eletrodo auxiliar, eletrodo Ag/AgCl, eletrodo de referência e o EPC à base de TiO_2/C como eletrodo de trabalho. Inicialmente, foram construídos EPC com diferentes nanocompósitos TiO_2/C, obtidos previamente em diferentes condições, de acordo com procedimento descrito na literatura.[6] A fim de se verificar as propriedades eletrocatalíticas dos EPC/TiO_2, medidas voltamétricas foram realizadas na presença de adrenalina (AD) e dopamina (DP), e os resultados foram comparados aos obtidos com o EPC/grafite. Para tanto, foram empregadas soluções aquosas dos analitos de concentração 0,01 mol L^{-1}, sendo as medidas realizadas em meio de tampão fosfato-salino (PBS) em pH 7,4.

Resultados e Discussão

Estudos voltamétricos realizados na presença da sonda eletroquímica mostraram que todos os eletrodos exibiram um comportamento quasi-reversível para o processo redox $Fe(CN)_6^{3-} \leftrightarrow Fe(CN)_6^{4-}$, com picos de oxidação e de redução bem definidos. Observou-se que o EPC/$TiO_2$15 (temperatura de síntese: 40 °C; proporção TiO_2: álcool furfurílico: 1:0,6; $[H^+]$: 0,1 mol L^{-1}; temperatura de pirólise: 900 °C) apresentou maiores valores de corrente de pico (I_{pa}) e de pico (I_{pc}) entre todos os eletrodos testados, assim como uma menor separação entre os potenciais de pico (ΔE_p). Portanto, este foi o nanocompósito escolhido para preparar os EPC a serem empregados nos estudos posteriores (Figura 1A e Tabela 1). Realizou-se a seguir um estudo comparativo entre o EPC/$TiO_2$15 e o EPC/grafite, a fim de se verificar a influência do nanocompósito na resposta dos eletrodos (Figura 1A, gráfico inserido). As melhores respostas observadas para o EPC/$TiO_2$15 em relação ao EPC/grafite constituem um indicativo das propriedades eletrocatalíticas apresentadas pelo nanocompósito de TiO_2/C, já que maiores valores de I_{pa} e de I_{pc}, e também um menor valor de ΔE_p, foram obtidos (Tabela 1). A fim de se caracterizar o tipo de transporte de massa que governa o processo redox da sonda eletroquímica na superfície do EPC/$TiO_2$15, medidas voltamétricas em diferentes velocidades de varredura (ν = 20 a 100 mV s^{-1}) foram realizadas. Uma relação linear entre a I_{pa} e $\nu^{1/2}$ foi observada (R^2 = 0,970), indicando que o processo de transferência de carga sobre o EPC/$TiO_2$15 é controlado pela difusão dos íons $Fe(CN)_6^{4-/3-}$ (Figura 1B).

Tabela 1: Resultados voltamétricos obtidos a partir das respostas dos EPC preparados com os diferentes nanocompósitos de TiO_2/C.

Eletrodo	Temperatura de síntese ºC	Proporção (Ti:FA)	[H+] mol/L	Temperatura de pirólise ºC	I_{pa} (µA)	I_{pc} (µA)	ΔE_p (V)
PC – Grafite	-	-	-	-	289,9	-269,2	0,615
EPC – 14	80 °C	1:0,2	0,1 mol/L	900°C	314,5	-306,5	0,385
EPC - 15	40 ºC	1:0,6	0,1 mol/L	900°C	315,1	-308,4	0,375
EPC - 16	80 °C	1:0,6	0,1 mol/L	600°C	265,6	-187,6	0,670
EPC - 17	40 ºC	1:0,2	0,4 mol/L	900°C	313,9	-275,2	0,560
EPC - 23	60 °C	1:0,4	0,25 mol/L	750 °C	311,2	-293,4	0,545

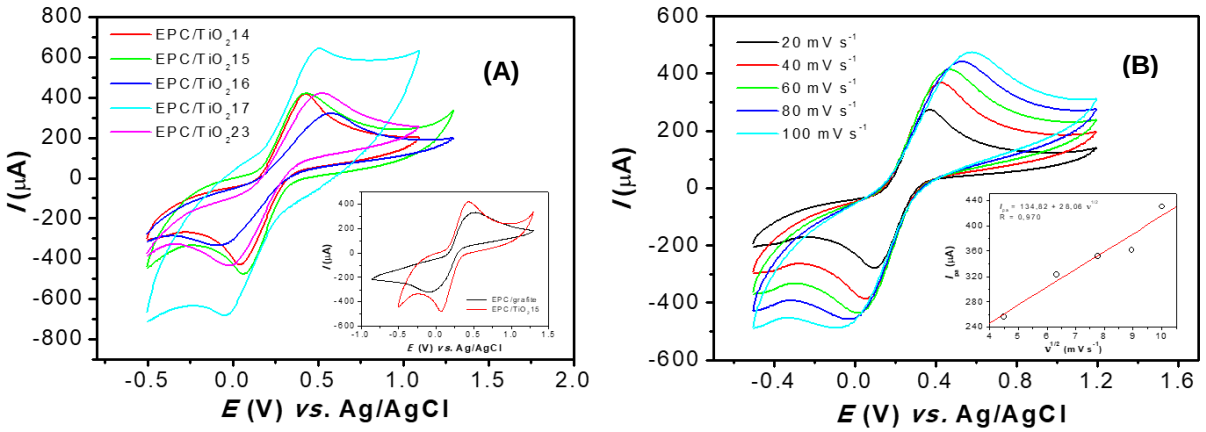


Figura 1: (A) Voltamogramas cíclicos de EPC preparados com diferentes nanocompósitos de TiO_2/C. (B) Estudo de velocidade de varredura do EPC/$TiO_2$15.

As propriedades eletrocatalíticas do EPC/$TiO_2$15 foram investigadas. Para isso, foram selecionadas duas catecolaminas: a adrenalina (AD) e a dopamina (DP). O comportamento voltamétrico da AD (4,76 x 10^{-4} mol L^{-1}, em tampão PBS pH 7,4) sobre o eletrodo desenvolvido revelou um pico irreversível em 0,400 V e um par de picos redox -0,095 V e - 0,190 V (Figura 2A). Os quais correspondem ao processo eletroquímico-químico-eletroquímico. (Figura 2B). Semelhantemente foi observado para o EPC/grafite, com picos de corrente em 0,480 V, -0,080 V e -0,195 V. Ao pico anódico irreversível, pode-se afirmar, portanto, que houve uma redução no sobrepotencial em 80 mV para o EPC/TiO_2 em relação ao EPC/grafite.

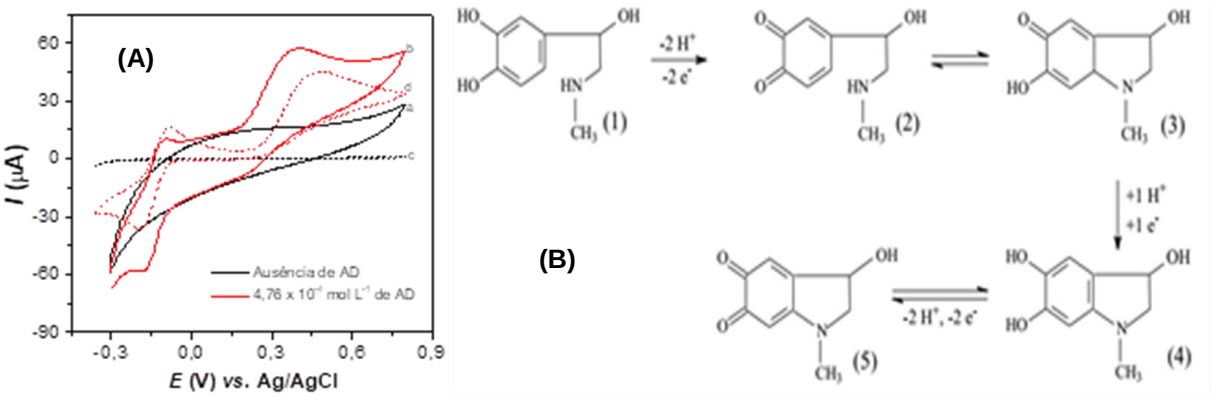


Figura 2. (A) Comportamento voltamétrico da AD sobre EPC/$TiO_2$15 (linhas contínuas) e sobre o EPC/grafite (linhas pontilhadas) na ausência (a e c, linhas pretas) e na presença de 4,76 x 10^{-4} mol L^{-1} do analito (b e d, linhas vermelhas). (B) Mecanismo para a eletro-oxidação da AD.[7]

O comportamento voltamétrico da DP (4,76 x 10^{-4} mol L^{-1}, em meio de tampão PBS pH 7,4) sobre o EPC/$TiO_2$15 foi caracterizado por picos em 0,390 V e 0,125 V (Figura 3). Um perfil semelhante foi observado para o EPC/grafite, o qual demonstrou picos em 0,500 V e 0,075 V. Além disso, observou-se que o EPC/$TiO_2$15 apresentou um aumento no valor das correntes de pico em relação ao EPC/grafite, o que sugere que o processo de transferência eletrônica da DP foi mais efetivo no eletrodo preparado com o nanocompósito em relação ao eletrodo preparado com grafite.

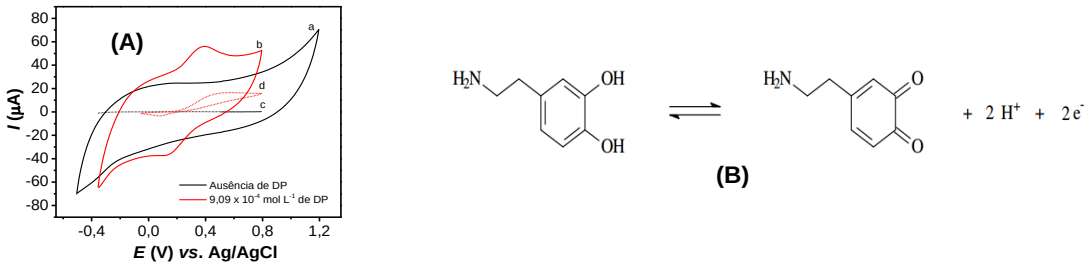


Figura 3. (A) Comportamento voltamétrico da DP sobre EPC/$TiO_2$15 (linhas contínuas) e sobre o EPC/grafite (linhas pontilhadas) na ausência (a e c, linhas pretas) e na presença de 9,09 x 10^{-4} mol L^{-1} do analito (b e d, linhas vermelhas). (B) Mecanismo para a eletro-oxidação da DP.[8]

Conclusões

Neste trabalho, nanocompósitos à base de TiO_2/C foram eficazmente aplicados como materiais para a fabricação de eletrodos de pasta de carbono. Verificou-se que o EPC/$TiO_2$15 foi o que apresentou melhor resposta eletroquímica, com maiores valores de corrente e menores valores de potencial para o processo redox dos íons $[Fe(CN)_6]^{3-}$/$[Fe(CN)_6]^{4-}$. Medidas voltamétricas realizadas na presença dos neurotransmissores AD e DP evidenciaram as propriedades eletrocatalíticas, uma vez que foi observada uma diminuição no sobrepotencial de oxidação dos dois analitos sobre o EPC/$TiO_2$15 em comparação aos resultados obtidos com o EPC/grafite. As características promissoras apresentadas pelo eletrodo desenvolvido sugerem, que o mesmo pode futuramente encontrar potenciais aplicações na determinação de AD e DP.

Agradecimentos

À UEPG, ao GDEM e ao MEC.

Referências

[1]HOFFMAN, et al. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. Journal Name: Chemical Reviews; (United States); Journal Volume: 95:1, v., p.Medium: X; Size: Pages: 69-96, 1995.

[2]ZAINAL, Z., et al. Electrochemical-assisted photodegradation of dye on TiO2 thin films: investigation on the effect of operational parameters. **Journal of Hazardous Materials**, v. 118, p.197-203, 2005.

[3]MENG, Z.; et al. An electrochemical sensor based on titanium oxide-carbon nanotubes nanocomposite for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. **Research on Chemical Intermediates**, v. 41, p. 3135-3146, 2015.

[4]USLU, B.; OZKAN, S. A. Electroanalytical application of carbon based electrodes to the pharmaceuticals. **Analytical Letters**, v. 40, p. 817-853, 2007.

[5]KALCHER, K. Chemically modified carbon paste electrodes in voltammetric analysis. **Electroanalysis**, v. 2, p. 419-433, nov. 1990.

[6] LV, C.; et al. Determination of catecholamines and their metabolites in rat urine by ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the study of identifying potential markers for Alzheimer's disease. **Journal of Mass Spectrometry**, v. 50, p. 354-363, 2015.

[7]GHICA, M. E.; et al. Simple and efficient epinephrine sensor based on carbon nanotube modified carbon film electrodes. **Analytical Letters**, v. 46, p. 1379-1393, 2013.

[8]ZHANG, H. M.; et al. **Electrocatalytic response of dopamine at a DL-homocysteine self-assembled gold electrode. Microchemical Journal**, v. 64, n. 3, p. 277-282, 2000.