



XVIII SIBEE

XVIII SIBEE

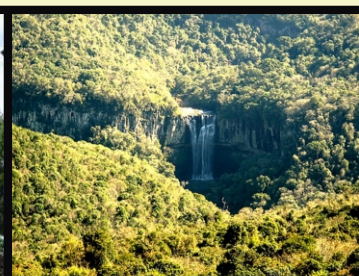
SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA

28/Agosto a 01/Setembro de 2011

BENTO GONÇALVES - RS - BRASIL

(Dall'Onder Grande Hotel)

**Anais do XVIII Simpósio
Brasileiro de Eletroquímica e
Eletroanalítica - SIBEE**



Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica SIBEE

1ª edição

 EDITORA
UNIVATES

Lajeado, agosto de 2011

S612a

Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (18. : 2011 : Lajeado, RS)

Anais do XVIII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica/ Luís Frederico Pinheiro Dick et al. (Org.) – Lajeado : Ed. da Univates, 2011.
1983 p.:

ISBN 978-85-98611-98-3

1. Eletroquímica 2. Eletroanalítica 3. Química física I. Título

CDU: 544:061.3

Ficha catalográfica elaborada por Maristela Hilgemann Mendel CRB-10/1459



Coordenação e Revisão Final: Ivete Maria Hammes
Editoração: Bruno Henrique Braun e Marlon Alceu Cristófoli

Avelino Tallini, 171 - Bairro Universitário - Cx. Postal 155 - CEP 95900-000,
Lajeado - RS, Brasil Fone: (51) 3714-7024 / Fone/Fax: (51) 3714-7000
E-mail editora@univates.br / <http://www.univates.br/editora>

As opiniões e os conceitos emitidos no livro, bem como a exatidão, adequação e procedência das citações e referências, são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

NANOPARTÍCULAS DE OURO ADSORVIDO SOBRE 3-(1-IMIDAZOLIL)PROPILSILSESQUIOXANO: PREPARAÇÃO E APLICAÇÃO ELETROANALÍTICA

Icaro Simon, Michael R. Nunes, Jacqueline Arguello, Edilson V. Benvenuti, Silvio L. P. Dias

Instituto de Química – UFRGS, Porto Alegre, RS – Brasil. jackiearguello@iq.ufrgs.br

RESUMO: Neste trabalho, ácido cloroáurico foi adsorvido sobre o material híbrido orgânico-inorgânico 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano e posteriormente reduzido *in situ* quimicamente com citrato de sódio. A formação de nanopartículas de ouro de tamanho e distribuição homogênea foi constatada pela micrografia de transmissão eletrônica e a banda de absorção no UV-vis. O comportamento eletroquímico de eletrodos de pasta de carbono modificados com este material foi avaliado no sistema ferri/ferrocianeto através de voltametria cíclica. O efeito das nanopartículas na eletroredução de 4-nitrofenol foi verificado pela diminuição do sobrepotencial de 60 mV em experimentos de voltametria de pulso diferencial em solução tampão Britton-Robinson 0,1 mol l⁻¹ (pH = 5,0). Foi observada uma relação linear entre a corrente e a concentração no intervalo de 1,2x10⁻⁶-2,6x10⁻⁴ mol l⁻¹ (r = 0,9936) com um limite de detecção de 1,0 μmol l⁻¹.

Palavras-chave: nitrofenol, nanopartículas de ouro, 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano

INTRODUÇÃO

Materiais nanoestruturados têm encontrado ampla aplicação em diversas áreas; suas propriedades físicas e químicas as tornam especialmente atrativas no desenvolvimento de sensores e biossensores eletroquímicos. Assim, superfícies eletródicas nanoestruturadas tem despertado grande interesse na área de eletroanálise. A combinação de alta reatividade e pequeno tamanho permite melhorar as características analíticas do eletrodo. Neste sentido, eletrodos modificados com nanopartículas metálicas têm sido preparados com o intuito de aproveitar suas atividades catalíticas, que são altamente dependentes do tamanho, forma e agentes estabilizantes. Além disso, a alta relação área/volume confere uma maior área de contato eletrodo/solução, que em muitos casos promove um incremento na velocidade de transferência de elétrons [1-3].

Neste trabalho, a atividade catalítica de nanopartículas de ouro (AuNPs) adsorvidas sobre o material híbrido orgânico-inorgânico 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano é avaliada. Tendo em vista a capacidade do grupo imidazolil de coordenar íons metálicos, AuCl₄⁻ foi adsorvido na superfície de 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano e reduzido quimicamente com citrato de sódio. A formação das AuNPs foi evidenciada pelo aparecimento da banda de absorção plasmônica em 530 nm.

Ferri e ferrocianeto de potássio foram empregados como moléculas sonda para avaliar o comportamento eletroquímico de eletrodos de pasta de carbono modificados com o material. A atividade catalítica das AuNPs foi testada na eletro-redução de 4-nitrofenol, um poluente altamente tóxico e persistente no meio ambiente, encontrado em efluentes industriais e agrícolas, cuja toxicidade pode estar relacionada com alguns dos produtos da redução enzimática do grupo nitro no organismo. Métodos cromatográficos, espectroscópicos e eletroquímicos são usualmente empregados na sua determinação quantitativa. Estes últimos se destacam pela sua simplicidade e baixo custo. A redução eletroquímica de 4-nitrofenol foi estudada em meio aquoso através de voltametria cíclica e de pulso diferencial.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Formação de nanopartículas de ouro: Soluções de HAuCl₄ foram preparadas dissolvendo-se ouro em pó (Aldrich, 99,99%) com água régia e posterior diluição com água destilada. O material 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano foi colocado em contato com esta solução observando-se a adsorção imediata dos íons AuCl₄⁻ conferindo uma cor amarela ao material. O ouro foi reduzido *in situ* quimicamente com solução 1% (m/v) de citrato de sódio.

Caracterização: O espectro de refletância difusa no UV-Vis foi obtido de 200 a 800 nm no espectrofotômetro CARY 100 Conc, Varian. A imagem de microscopia eletrônica de transmissão foi registrada empregando um microscópio JEOL-JEM. 1200ExII 120 kV.

Estudos eletroquímicos: As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato Ivium utilizando um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e fio de platina como contra-eletrodo. Eletrodos de pasta de carbono foram preparados misturando-se grafite em pó com o material numa proporção 1:1 (m/m), utilizando-se óleo mineral (Nujol) como aglutinante. Antes dos experimentos a solução na célula eletrolítica foi desaerada com argônio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

AuCl_4^- foi previamente adsorvido sobre o material 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano e posteriormente reduzido *in situ* quimicamente com solução 1% de citrato de sódio. A redução induziu a uma mudança de cor do material originalmente amarelo ao rosa.

A imagem por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 1A) indica que AuNPs entre 30 nm e 50 nm foram formadas, não sendo observada aglomeração significativa. A banda de absorção plasmônica em 530 nm correspondente a formação das AuNPs pode ser observada na Figura 1B[4].

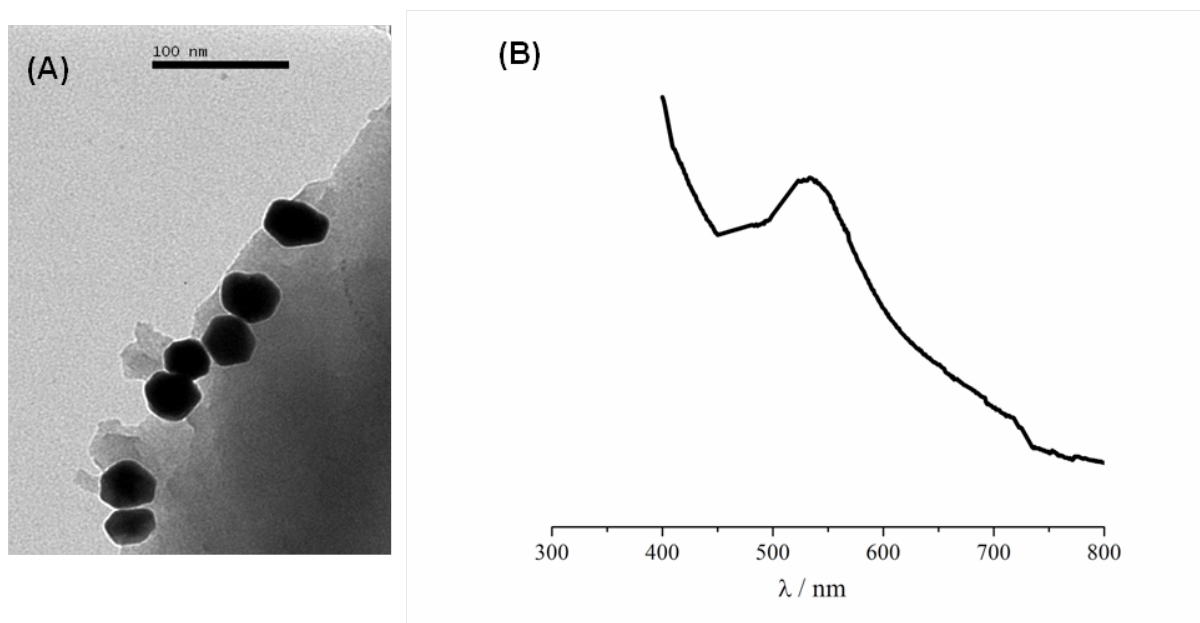


Figura 1. Imagem de microscopia eletrônica de transmissão (A) e o espectro de reflectância difusa na região do UV-Visível de AuNPs adsorvidas sobre 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano (B).

O comportamento eletroquímico do eletrodo modificado foi analisado através de voltamogramas cíclicos registrados a diferentes velocidades de varredura ($10 - 500 \text{ mVs}^{-1}$) na presença de ferri/ferrocianeto em solução $0,1 \text{ mol l}^{-1}$ de KCl. O aparecimento de um par redox bem definido assim como a dependência linear da corrente com a raiz quadrada da velocidade de varredura, indicativo de um processo controlado por difusão, são evidências de que a matriz está completamente recoberta pelas AuNPs, não sendo apreciável adsorção de íons ferro pelo grupo imidazolil.

A atividade eletrocatalítica das AuNPs na redução de 4-nitrofenol foi avaliada em solução tampão Britton-Robinson $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, $\text{pH} = 5$. Um pico irreversível correspondente à redução do grupo nitro a hidroxilamina, ilustrada na Eq. 1, foi observado através de voltametria cíclica.



Na Figura 2A são comparados os voltamogramas de pulso diferencial para o eletrodo modificado e sem modificação, a partir dos quais pode ser inferido que a presença das AuNPs provocam uma diminuição do sobrepotencial de redução em $\sim 60 \text{ mV}$ e um leve incremento da corrente.

Visando a aplicação eletroanalítica do eletrodo modificado, uma curva de calibração foi construída a partir dos voltamogramas obtidos a diferentes concentrações de 4-nitrofenol, Figura 2 (B e C). O limite de detecção calculado como 3 vezes o desvio padrão do branco ($n=10$) dividido pela inclinação da curva de calibração foi de $1,0 \mu\text{mol l}^{-1}$ para uma faixa linear de $1,2 \times 10^{-6} - 2,6 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ($r = 0,9936$) e a sensibilidade foi de $0,106 \text{ A mol l}^{-1}$.

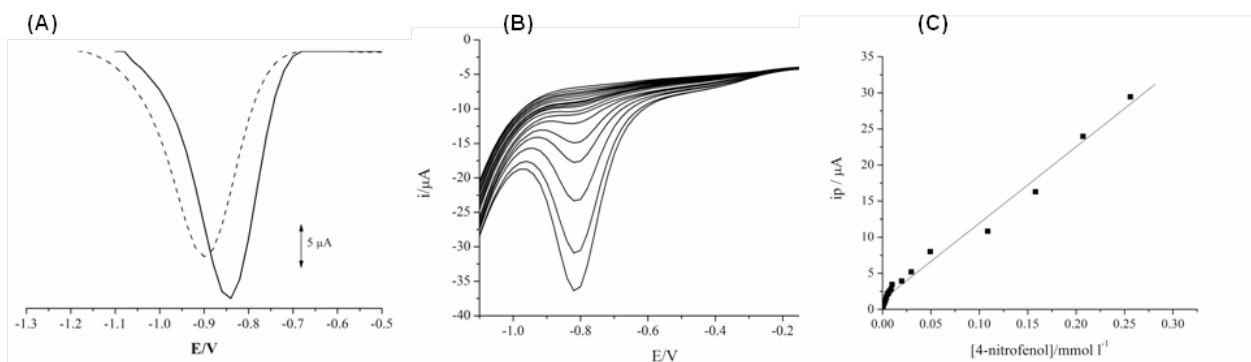


Figura 2. Voltamograma de pulso diferencial sobre o eletrodo modificado (linha contínua) e sem modificar (linha pontilhada) (A). Voltamogramas de pulso diferencial a diferentes concentrações de 4-nitrofenol (B) e respectiva curva de calibração (C).

CONCLUSÕES

O material 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano demonstrou ser um suporte adequado para imobilização de AuNPs. Uma dispersão e distribuição homogênea de partículas foram constatadas pela micrografia eletrônica de transmissão. A atividade catalítica de AuNPs na eletroredução de 4-nitrofenol foi evidenciada através do deslocamento de 60 mV do potencial de redução no sentido positivo.

AGRADECIMENTOS: CNPq, BIC-UFRGS.

REFERÊNCIAS

- [1] S. Guo, E. Wang, *Anal. Chim. Acta* 598 (2007) 181–192
- [2] Li Wang, Erkang Wang, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 49–54
- [3] J. B. Shein, L. M. H. Lai, P. K. Eggers, M. N. Paddon-Row, J. J. Gooding, *Langmuir* 25(18), (2009) 11121–11128
- [4] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *Langmuir* 17 (2001) 6782-6786