XXVIII Encontro Anual de Iniciação Científica
V Encontro Anual de Iniciação Científica Júnior
eaic 2019

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE ELETRODOS DE CARBONO CERÂMICO MODIFICADOS COM NANOPARTÍCULAS METÁLICAS ESTABILIZADAS POR POLIELETRÓLITOS DO TIPO SILSESQUIOXANO.

Isabella Caroline Emilio da Silva (PROVIC) , Guilherme Bonifácio Rosa, Christiana Andrade Pessôa, christianapessoa@hotmail.com (Orientador).

Universidade Estadual de Ponta Grossa/ Departamento de Química

Área: Ciências Exatas e da Terra**, Sub-área:** Eletroanalítica**.**

Palavras-chave: Eletrodo, Carbono cerâmico, Nanopartículas metálicas, Polieletrólitos, Silsesquioxano.

Resumo

Os eletrodos de carbono cerâmico (ECC) são obtidos a partir da síntese sol-gel utilizando-se um precursor de silano e um catalisador que pode ser ácido ou básico. Esta apresenta características vantajosas, tais como superfície renovável, alta resistência mecânica e térmica e baixo custo. As nanopartículas de ouro (AuNps) são amplamente utilizadas na modificação de eletrodos devido à sua baixa toxicidade, biocompatibilidade, propriedades ópticas únicas, alta atividade eletrocatalítica e alta estabilidade durante as reações eletroquímicas, aumentando a área superficial ativa do eletrodo, facilitando a transferência de elétrons e, consequentemente, aumentando a sensibilidade. No presente trabalho, de modo a incrementar as propriedades eletroquímicas dos ECC foram incorporados a estes, nanopartículas metálicas de ouro (AuNps), utilizando duas diferentes metodologias, durante o processo de síntese dos ECC (método A) ou apenas no material grafítico (método B). As AuNps foram sintetizadas utilizando o silsesquioxano cloreto de 2-amino-4-propil piridínio, designado como Si2A4MPy^{+}Cl^{-} que foi utilizado como um agente estabilizante. Os eletrodos obtidos foram caracterizados por técnicas morfológicas e eletroquímicas.

Introdução

A primeira geração de eletrodos de carbono cerâmico (ECC) foi sintetizada em 1994 por Lev e colaboradores pelo método sol-gel [1]. O eletrodo de carbono cerâmico (ECC) possui inúmeras vantagens, em relação aos demais eletrodos à base de carbono, sendo que a principal delas consiste na combinação das propriedades do processo sol-gel (tal como alta área superficial) e a condutividade dos materiais de carbono, possibilitando a obtenção de um eletrodo de superfície renovável similar ao eletrodo de pasta de carbono, porém mais robusto e de maior estabilidade. [2] Algumas de suas vantagens, é a sua grande resistência mecânica e térmica com a possibilidade da renovação da superfície por ao polir a superfície, a capacidade de incorporação de espécies eletrocatalíticas que podem melhorar a sensibilidade eletroquímica e também seletividade na presença de agentes interferentes, um material homogêneo e com alto

grau de porosidade que aumenta a área eletroativa. Além disso, estes apresentam uma síntese rápida, simples e muito versátil e também de custo baixo.

As nanopartículas de ouro (AuNps) são amplamente utilizadas na modificação de eletrodos devido à sua baixa toxicidade, biocompatibilidade, propriedades ópticas únicas, alta atividade eletrocatalítica e alta estabilidade durante as reações eletroquímicas, aumentando a área superficial ativa do eletrodo, facilitando a transferência de elétrons e, consequentemente, aumentando a sensibilidade [3]. Polieletrólitos do tipo silsesquioxano têm sido utilizados como promissores agentes estabilizantes de nanopartículas metálicas Neste trabalho foram obtidas AuNps estabilizadas pelo 3-n-propil-(2-amino-4metil) piridínio silsesquioxano (Si2A4MPy$^+$Cl$^-$) a partir da redução do complexo $[AuCl_4]^-$ na presença de $NaBH_4$ [6]. Estas foram incorporadas em eletrodos de carbono cerâmico de modo a incrementar as propriedades eletrocatalíticas dos mesmos. [4][5]

Material e Métodos

As nanopartículas de ouro foram sintetizadas a partir de 675,0µL de uma solução de $[AuCl_4]^-$, 2,25 mmol L^{-1} de $[AuCl_4]^-$, 1185,0 µL de água destilada, 600µL de uma solução 3,0 g L^{-1} do silsesquioxano cloreto de 2 amino-4-propil piridínio, designado como Si2A4MPy$^+$Cl$^-$ e 540,0 µL de uma solução 4,50 mmol L^{-1} $NaBH_4$ 20,0 mmol L^{-1} nesta sequência específica. A síntese se realizou por um período de 2 hs após a mistura dos reagentes, em banho de gelo sob agitação. Na síntese dos ECC, adicionou-se 1,2 mL de metiltrimetoxisilano (MTMOS), 1,5 mL de metanol, 15 µL de HCl 37%(v/v) e 1,8 g de pó de grafite na respectiva ordem. Estas proporções foram mantidas padrões em todas as sínteses. Após a preparação do eletrodo, foi adicionado contato elétrico de Ni-Cr e os eletrodos foram armazenados por uma semana no dessecador, para a secagem do solvente. Após este período, a superfície do eletrodo é polida e o eletrodo está pronto para o uso obtendo o eletrodo não modificado (ECCGraf). As nanopartículas metálicas foram incorporadas nos ECC utilizando duas metodologias: através da inserção de 0,50 mL de AuNps durante a síntese no processo sol-gel após a hidrólise (designado como método **A**, e o eletrodo obtido ECCAuNp-A) e com adição das AuNp diretamente no pó de carbono grafite (designado como método **B**, e o eletrodo obtido ECCAuNp-B).

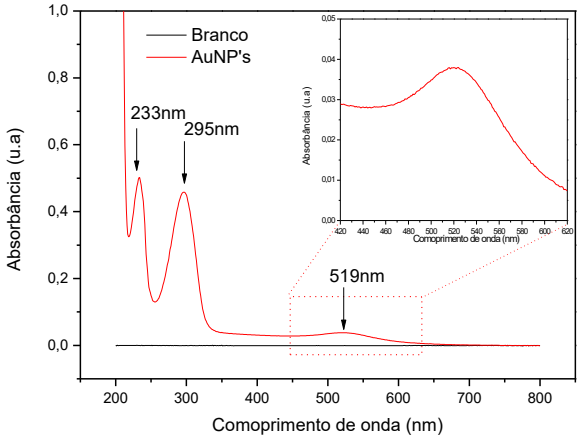
Para a realização dos estudos voltamétricos foi utilizada a técnica de voltametria cíclica (VC). O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl, contra eletrodo de Pt e como eletrodos de trabalho, o ECCAuNp-A, ECCAuNp-B e ECCGraf (ECC não modificado). Os estudos voltamétricos foram realizados na presença de solução $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (5 mmolL^{-1}), KCl 0,5 molL^{-1} e tampão Britton-Robinson (pH=7). Os materiais de carbono cerâmico foram caracterizados por espectroscopia Raman e Difração de raios X (DRX).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese e caracterização das AuNp

As AuNPs obtidas foram caracterizadas por espalhamento dinâmico da luz (DLS) e espectroscopia na região do UV-VIS. Na Figura 1 é representado o espectro UV-VIS das AuNps. Verificou-se a presença de três bandas: a primeira em 233 nm, correspondente às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos anéis piridínios da estrutura do Si2A4MPy$^+$Cl$^-$ [7], a segunda em 295 nm, referente à transição de transferência de carga intermolecular entre os grupos 2-amino-4-metilpiridínio presentes nas extremidades das cadeias [6] e outra banda em 519 nm, proveniente do efeito de ressonância *plasmon* de superfície característico das AuNPs [8].

Figura 1. Espectro na região do UV-Vis da suspensão com nanopartículas metálicas de ouro estabilizadas pelo Si2A4MPy^{+}Cl^{-}. Gráfico inserido: banda de ressonância *plasmon* das AuNPs.



Caracterização dos materiais de carbono cerâmico (ECCgraf, ECCAuNp(A) e ECCAuNp(B))

A caracterização dos materiais foi primeiramente realizada por difração de raios X (DRX) realizada sobre o pó dos materiais obtidos da síntese, material não modificado (ECCgraf) e modificados com nanopartículas de ouro estabilizadas por polieletrólitos do tipo silsesquioxano (AuNp) pelo método **A** (ECCAuNp(A)) e método **B** (ECCAuNp(B)). Todos os sistemas apresentaram um pico intenso em 2θ = 26,6° característico do grafite cristalino [9]. Os materiais também foram também caracterizados por espectroscopia RAMAN. A partir desta é possível identificar o grau de desordem da rede cristalina, a partir das relações de intensidade das bandas D e G (I_d/I_g). Como a banda D é relativa ao carbono sp^3 e a banda G referente ao carbono em sp^2, se um material tiver a banda G com intensidade maior e mais evidente que a banda D o material grafítico está altamente ordenado. Os valores obtidos foram: I_d/I_g=0,1098 (ECCGraf); I_d/I_g=0,0764 (ECCAuNp (A)) e I_d/I_g=0,0402 (ECCAuNp (B)). Pode ser observado a partir dos valores de I_d/I_g, que os ECC modificados com as AuNps apresentaram uma maior organização comparada ao sistema não modificado (ECCGraf).

Estudos eletroquímicos.

Os estudos de voltametria cíclica utilizando-se os diferentes eletrodos preparados foram realizados na presença de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 5,0 mmolL^{-1}. Comparando os sistemas com o ECC não modificado (ECCgraf), o sistema ECCAuNp(B) teve um melhor resultado quando comparado ao sistema ECCAuNp(A) e ECCGraf, uma vez que a corrente obtida é de maior intensidade. O ECCAuNp(A) (no qual as AuNps foram adicionadas durante a síntese no processo sol-gel) não apresentou comportamento redox reversível, além de apresentar uma menor resposta de corrente em relação ao ECCgraf no qual as AuNps não foram adicionadas. Os valores de correntes anódicas (Ipa) e catódicas (Ipc), foram medidos a partir dos voltamogramas e obtidos os valores de Ipa/Ipc (mostrados na Tabela 1). Se comparar os resultados obtidos a partir das metodologias A (modificação antes da etapa de hidrólise) e B (adição das AuNps no grafite) obteve-se resultados melhores, com valores de correntes mais intensas e mais definidas pelo método **B.** Provavelmente neste caso as AuNps estão mais disponíveis na superfície do eletrodo, facilitando o processo de transferência de elétrons na interface eletrodo-solução.

Tabela 1. Valores de Intensidade de corrente anódica e catódica e a razão entre esses valores (I_{pa}, I_{pc} e I_{pa}/I_{pc} respectivamente).

ECC	Ipa (µA)	Ipc (µA)	Ipa/Ipc (µA)
ECCGraf	21,4	19,0	1,2
ECCAuNp(A)	35,0	35,3	1,0
ECCAuNp(B)	100,0	98,7	1,1

CONCLUSÃO/CONCLUSÕES

Os eletrodos quimicamente modificados pela metodologia **B** onde a adição das AuNps químicos e realizada na pasta de grafite mostraram maiores valores de corrente em relação aos sistemas modificados pelo método **A.** Uma possível explicação para este comportamento, é que como o agente estabilizante das nanopartículas metálicas (o silsequioxano Si2A4MPy+Cl-) é muito volumoso, e não condutor, ao ser adicionado juntamente com as AuNps durante a síntese sol-gel, as nanopartículas não ficam muito disponíveis para facilitar o processo de transferência na interface eletrodo-solução. Em contraste, quando estas são adicionadas no grafite, estas ficam mais expostas a interface facilitando o processo de transferência de carga.

AGRADECIMENTOS

Agradecimento à UEPG, ao Complexo de Laboratório Multiusuários (C-Labmu), ao grupo GDEM (Grupo de Desenvolvimento de Eletrodos Modificados) e ao grupo PET (Programa de Educação Tutorial).

REFERÊNCIAS

[1] GUN, G; TSIONSKY, M.; LEV, O.; **Analytica Chimica Acta**, Vol.294, p.261-270, 1994;

[2] TATIANE,S; PESSOA, C.A..; FUJIWARA, S.T. ; NOEMI, N.; **Química Nova**, 2010;

[3] MELO M.A. SANTOS.L.S.S; GONÇALVES. M.C.; NOGUEIRA. A.F; **Química. Nova**, Vol. 35, No. 9, p.1872-1878, 2012;

[4] SANTOS, V.; SANTOS, M; JESUS, C. G.; FUJIWARA, S. T.; GARCIA, J. R.; PESSOA, C. A.; WOHNRATH, K. **The Role off A Layer-By-Layer Film Containing Pt Nanoparticle On The Performance Of A Glucose Enzymatic Biosensor. International Journal Of Electrochemical Science (Online)**, V. 8, P. 10601-10620, 2013.

[5] MOSSANHA, R.; ERDMANN, C. A.; SANTOS, C. S.; WOHNRATH, K.; FUJIWARA, S. T.; PESSOA, C. A. **Construction of A Biosensor Based on Sam Of Thiolactic Acid On Gold Nanoparticles Stabilized By Silsesquioxane Polyelectrolyte For Cathecol Determination. Sensors And Actuators B-Chemical**, V. 252, P. 747-756, 2017.

[6] MELO M.A.; et al.; **Química Nova**, Vol. 35, No. 9, p.1872-1878, 2012;

[7] MACHADO, S. et al, **Journal of the Eletrochemical Society**; Vol. 136, No. 6, p. 314-320, 2017;

[8] SANTOS, V. et al.; **Journal of Electrochemical Science**, vol.8, p.10601-10620, 2013.