PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS INCORPORADAS NO POLÍMERO CLORETO DE 3-N-PROPIL-(4-AMINOMETIL)PIRIDÍNIO SILSESQUIOXANO

Bianca Gurski Chemin (PIBIC/CNPq), Ariane Caroline Ribicki (Co-orientadora/PG)
Sérgio Toshio Fujiwara (Orientador/PQ)
e-mail: biachemin@hotmail.com

Universidade Estadual de Ponta Grossa/Departamento de Química.

Área: Química – 1.06.00.00-0 Sub-Área: Química Inorgânica -1.06.02.00-3

Palavras-chave: Materiais híbridos, Processo Sol-Gel, Síntese de nanopartículas.

Resumo

No presente trabalho foi realizada a síntese e a caracterização das nanopartículas de prata (AgNps), utilizando-se o polieletrólito cloreto de 3-n-propil-4-aminometil piridínio ($Si4ampy^{+}Cl^{-}$) como nanoreator e a aplicação dessas nanopartículas em eletrodo eletroquímico. A formação das nanopartículas foi monitorada por espectroscopia UV-Vis. O novo sistema mostrou uma magnitude da contribuição eletrostática indicada para a estabilidade das nanopartículas de prata do potencial zeta (+43,4 mV) e o sinal mostrou que as nanopartículas têm uma superfície carregada positivamente. A análise do tamanho de nanopartículas por Dynamic Light Scattering (DLS) indicou um tamanho médio em torno de 10 nm e 100 nm. A seguir foram construídos filmes LbL com as nanopartículas e a ftalocianina de níquel (NiTsPc) com diferentes bicamadas. Como ocorreu o crescimento linear dos filmes, sugerindo a capacidade do uso do sistema proposto na construção de eletrodos modificados, foram feitas algumas caracterizações por voltametria cíclica.

Introdução

As nanopartículas metálicas exibem propriedades físicas, químicas, elétricas que são principalmente determinadas pelo tamanho, forma, composição, cristalinidade e estrutura das mesmas, permitindo diversas aplicações principalmente em dispositivos eletroquímicos. Entretanto, as nanopartículas são instáveis termodinamicamente ocorrendo formação de aglomerados, necessitando do uso de estabilizantes.[1] Sendo assim, o estabilizante utilizado foi silsesquioxano cloreto de 3-n-propil-4-aminometil piridínio que é um polímero solúvel em água que permite a adesão das nanopartículas na sua rede, dificultando a aglomeração das mesmas.

Materiais e Métodos

Síntese e caracterização de nanopartículas de prata com o silsesquioxano cloreto de 3-n-propil-4-aminometil pirídino

Inicialmente, em banho de gelo com agitação, foi adicionado 2 mL de solução do silsesquioxano cloreto de 3-n-propil-4-aminometil piridínio 9 g L^{-1}. Em seguida, foi adicionado 2 mL de solução de $AgNO_3$ 6mmol L^{-1} e por fim, foi adicionado 2 mL de $NaBH_4$ 7,5 mmol L^{-1} para redução do cátion metálico. Após esse procedimento, o sistema foi deixado em agitação durante 3 horas. Logo após, as

nanopartículas metálicas (AgNPS) foram caracterizadas por UV-VIS, DLS, potencial zeta e FEG.

Construção dos eletrodos utilizando a técnica LbL

Primeiramente, realizou-se a limpeza dos substratos, com uma solução oxidante básica com proporção 1NH_4OH: 1H_2O_2: 5H_2O, onde os substratos foram imersos. A solução foi aquecida a 100 °C durante 10 min. Após esta etapa, os substratos foram lavados com álcool isopropílico a quente.

As soluções aquosas de $Ag^-Si4ampy^+Cl^-$ e NiTsPc foram feitas com o pH da ftalocianina ajustado em 8, fazendo-se o ajuste de pH com HCl 1,00 mol.L^{-1} e NaOH 1,00 mol.L^{-1} também para as soluções de lavagem.

O crescimento dos filmes foi feito por meio da técnica LbL e a deposição das camadas foi feita manualmente. Para tanto, num béquer contendo solução de $Ag^-Si4ampy^+Cl^-$, um substrato foi imerso a fim de que a primeira monocamada fosse depositada. Em seguida o substrato foi imerso em uma solução de mesmo pH, para a retirada do excesso do polieletrólito. Após isso, foi seco em fluxo de ar. O mesmo procedimento foi realizado com a NiTsPc concluindo a primeira bicamada. As outras bicamadas foram obtidas sucessivamente.

A caracterização dos eletrodos será realizada pelo UV-Vis, e por estudos eletroquímicos.

Estudos eletroquímicos

Após a confecção dos eletrodos, foi feita a avaliação voltamétrica, por meio da técnica de voltametria cíclica, a fim de verificar o comportamento eletroquímico dos mesmos. Foi utilizado como eletrodo de referência Ag/AgCl e contra–eletrodo de Pt, variando-se o potencial entre -0,2 V e 1,2 V a 30 mV.s^{-1} na presença de KCl 0,5 mol.L^{-1}.

Resultados e Discussão

Síntese e caracterização de nanopartículas de prata com o silsesquioxano cloreto de 3-n-propil-4-aminometil pirídinio

As nanopartículas de prata (AgNPs) foram imobilizadas no silsesquioxano com $AgNO_3$ e $NaBH_4$ em meio aquoso. A formação de AgNPs foi monitorizada por espectroscopia UV-VIS (Figura 1) e o espectro mostra uma banda a 426 nm que é atribuída à banda plasmon, pela excitação de elétrons livres dentro da banda de condução, conduzindo a uma oscilação em fase, característica de nanopartículas. A banda em 258 nm é característica as transições internas dos ligantes correspondendo a ligações π-π* do anel aromático da molécula.

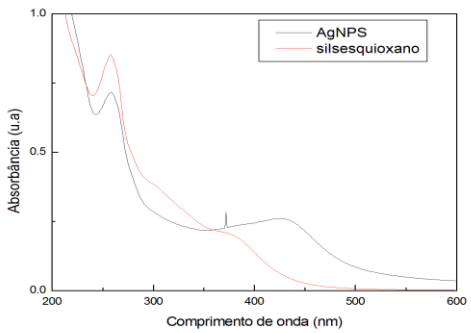


Figura 1- Espectro de UV-VIS de AgNPS e silsesquioxano

O novo sistema mostrou a magnitude do potencial zeta de +43,4 mV, indicando contribuição eletrostática para a estabilidade das nanopartículas de prata e o sinal mostrou que as nanopartículas têm uma superfície positivamente carregada, devido ao silsesquioxano apresentar mesma carga. A análise do tamanho das nanopartículas por DLS indicou um tamanho médio em torno de 10 nm e 100 nm (Figura 2) e as imagens FEG mostraram que a síntese de nanopartículas foi eficaz (Figura 3).

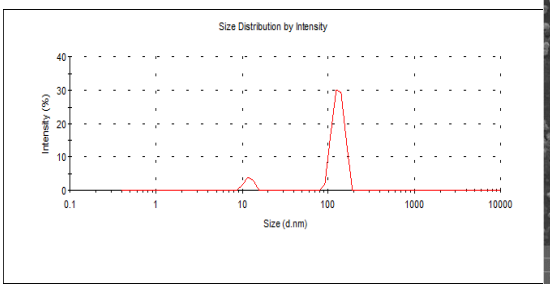


Figura 2- DLS de AgNPS

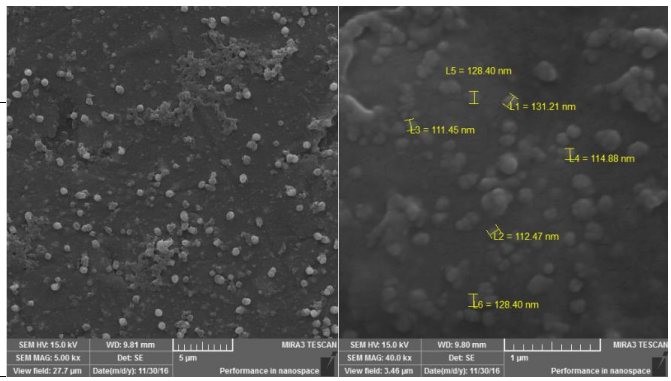


Figura 3- Microscopia de AgNPS.

Construção dos eletrodos utilizando a técnica LbL

A figura 4 mostra os espectros de absorção de 2 a 7 bicamadas do filme ($Ag^{-}Si4ampy^{+}Cl^{-}$/NiTsPc), para avaliar a linearidade do crescimento do filme, para ver se as bicamadas estão sendo depositada de forma igual.

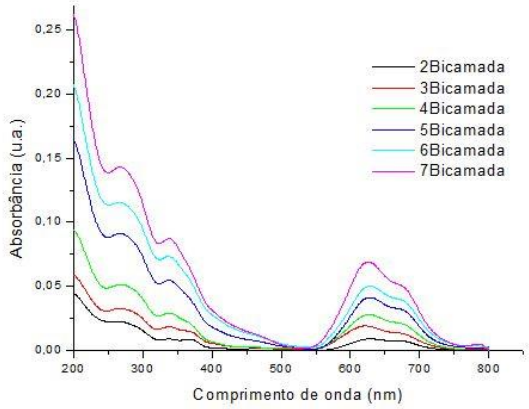


Figura 4 – Espectro de UV-Vis dos filmes ($Ag^{-}Si4ampy^{+}Cl^{-}$/NiTsPc) sobre Quartzo, variando de 2 a 7 bicamadas, durante 5 min de imersão em solução de $Ag^{-}Si4ampy^{+}Cl^{-}$ e NiTsPc

O monitoramento do crescimento das bicamadas mostrou duas bandas, uma em 620nm e outra em 673nm. Os coeficientes de correlação encontrados foram de r=0,9991 e r=0,9927, respectivamente.

Estudos eletroquímicos

Com base no crescimento do filme ($Ag^{-}Si4ampy^{+}Cl^{-}$/NiTsPc), com a caracterização por UV-Vis, pode-se avaliar a potencialidade do uso das nanopartículas na construção de eletrodos eletroquímicos, tendo os filmes ($Ag^{-}Si4ampy^{+}Cl^{-}$/NiTsPc), com substrato de ITO, estudados por voltametria cíclica.

Primeiramente, fez-se um estudo de diferentes pHs, para verificar quais os pHs que apresentam resposta eletroquímica do eletrodo. Podemos observar que o filme $(Ag^{-}Si4ampy^{+}Cl^{-}/NiTsPc)_1$ apresentou resposta eletroquímica apenas em meio ácido, com processos redox referentes à NiTsPc. O primeiro processo em 0,25V

aproximadamente referente $Ni^{2+} \rightarrow Ni^{3+}$ e o segundo referente a oxidação do macrociclo da ftalocianina $TsPc^{6-} \rightarrow TsPc^{4-}$.

Partindo desse resultado, o pH 3 foi escolhido para a caracterização das bicamadas. Os filmes LbL ($Ag^{-}Si4ampy^{+}Cl^{-}$/NiTsPc) de 1 a 7 bicamadas foram crescidos e caracterizados por voltametira cíclica, como podemos ver na figura 5.

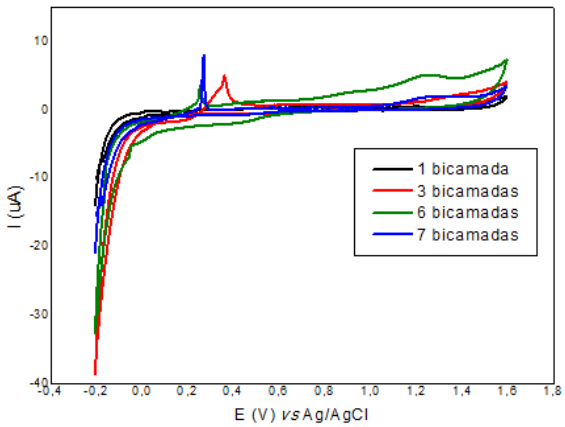


Figura 5– Voltanogramas ciclicos obitidos após 10 ciclos dos eletrodos de ($Ag^{-}Si4ampy^{+}Cl^{-}$/NiTsPc) de 1 a 7 bicamadas e substrato ITO.

Pode-se observar na figura uma melhor resposta de corrente para a sétima bicamada, com maior sinal do pico de oxidação do metal. Com isso, foi capaz de obter um eletrodo eletroquímico com potencialidade para eletrocatalisar espécies químicas, como íons inorgânicos, fármacos, etc.

Conclusões

A síntese das nanopartículas metálicas foi possível e o novo silsesquioxano agiu como um bom estabilizante, sendo então possível a construção de eletrodos pela técnica LbL, verificando as propriedades eletrocatalíticas do eletrodo obtido.

Agradecimentos

UEPG, CNPq, GDMIT, GDEM e C-Labmu.

Referências

[1]Menezes, E.W.; Nunes, M.R.; Arenas, L.T.; Dias, S.L.P.; Garcia, I.T.S.; Gushikem, Y.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; Gold nanoparticles/charged silsesquioxane films immobilized onto Al/SiO_2 surface applied on the electrooxidation of nitrite. **J. Solid State Electrochem.**, V. 16, P. 3703 – 3713, 2012.

[2]Nunes, M.R.; Gushikem, Y.; Landers, R.; Dupont, J.; Costa, T.M.H.; Benvenutti, E.V.; Charged silsesquioxane used as a vehicle for gold nanoparticles to perform the synthesis of catalyst xerogels. **J. Sol-Gel Sci. Technol.**, V. 63, P. 258 – 265, 2012.

[3]Siqueira Jr., J.; Caselli, L.; Crespilho, F.; Zucolotto, V.; Oliveira Jr., O. Immobilization of biomolecules on nanostructured films for biosensing. **Biosens. Bioelectron.**, V. 25, P. 1254 – 1263, 2010.