

ESTUDO DA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DO COMPLEXO [Ni (Salen)]

Tony R. L. Dadamos (IC), Gustavo Palácio (IC) e Marcos F. S. Teixeira (PQ)*.

Grupo de Pesquisas em Eletroanalítica e Sensores (GPES) – Faculdade de Ciências e Tecnologia – UNESP – Campus Presidente Prudente. E – Mail: funcao@fct.unesp.br.

Palavras Chave: salen, eletropolimerização, bases Schiff, voltametria cíclica..

Introdução

Estudos sobre a formação de eletrodos modificados a partir da eletrodeposição de filmes poliméricos tem sido alvo de pesquisas, por apresentarem grande potencial em importantes aplicações, tais como electrocatálise, desenvolvimento de sensores químicos e estocagem de energia [1]. No presente trabalho foi estudado as características eletroquímicas de um eletrodo de platina quimicamente modificado com poli(salen) de níquel(II).

Resultados e Discussão

Para a eletropolimerização foi usada uma cela eletroquímica contendo 3 eletrodos: calomelano saturado (eletrodo de referência) eletrodos de platina, sendo um contra eletrodo e outro como eletrodo de trabalho com área de 0,1952 cm² em uma solução de CH₃CN/perclorato de tetrabutilamônio (TEAP) 0,1 mol/L com 5 mmol/L de complexo *N,N'*-etilenobis(salicilidenoaminato) de níquel(II) – [Ni(salen)] (Figura 1). Anteriormente, a solução contendo o complexo foi tratado com borbulhamento de nitrogênio, visando a eliminação do oxigênio eletroativo.

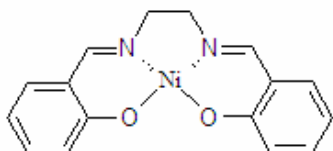


Figura 1 – Estrutura do complexo cobre(II) com salen.

O filme de poli[Ni(salen)] foi formado na superfície do eletrodo de platina pelo processo de eletropolimerização do complexo salen num intervalo de potencial de 0 a 1,4 V para uma velocidade de varredura de 100 mV/s, sendo que após 20 ciclos completos a corrente de pico atinge valor máximo. Para varreduras de potenciais maiores do que 20 observou-se uma diminuição no valor de corrente de pico e conseqüentemente uma perda da atividade da membrana polimérica. Esse comportamento pode estar relacionado com a espessura e a condutividade do material polimérico na superfície do eletrodo. Após o vigésimo ciclo de varredura, ocorre um isolamento da superfície da platina com a solução, uma vez que os polímeros

de salen não são condutores. A Figura 2 mostra voltamogramas cíclicos do filme de poli[Ni(salen)] em solução de cloreto de potássio 0,5 mol L⁻¹ na velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹ após 20 ciclos de polimerização. Nesta figura observa-se que o sistema apresenta um pico anódico em 0,43 V (pico I) e pico catódico (pico II em 0,42 V) na presença de oxigênio, demonstrando um processo reversível (curva 1). Os picos I e II podem ser relacionados com o par redox de Ni(II)/Ni(III). Entretanto, comparando com um voltamograma obtido com 5 ciclos de polimerização (curva 2), demonstra uma diminuição da corrente devido a menor proporção formada do filme na superfície do eletrodo.

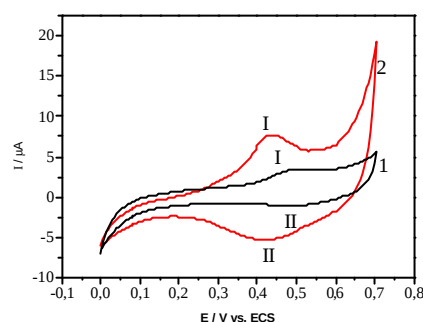


Figura 2: Voltamogramas cíclicos do poli[Ni(Salen)] em KCl 0,5 mol/L após 5 ciclos de polimerização (curva 1) e após 20 ciclos de polimerização (curva 2).

Os estudos da influência da corrente de pico para o eletrodo modificado com polisalen em função da velocidade de varredura mostraram que a corrente varia linearmente com a velocidade de varredura, indicando que o processo eletrônico é controlado por adsorção.

Conclusões

A relação linear dada pelo estudo da velocidade de varredura é dada pela equação i_p (A) = $2,37 \times 10^{-4} \cdot (V s^{-1})$, tendo um coeficiente de correlação linear igual a 0,99993. Com o coeficiente angular da reta calculou-se a concentração de espécies adsorvidas na superfície do eletrodo que foi de $1,29 \times 10^{-9}$ mol cm⁻².

Agradecimentos

FAPESP (2005/01296-4) e (CNPQ 474367/2004-4)

[1] T. Yu. Rodyagina, A. M. Timonov, Russian J. Electro.,41, 10 (2005).