

Desenvolvimento de substrato modificado SERS-ativo para análise de processos eletroquímicos de compostos antraquinônicos

Michele L. Souza (IC)*, Paola Corio (PQ)

Instituto de Química da USP – Av. Lineu Prestes, 478 – Butantã – São Paulo / SP
micheleusp@yahoo.com.br

Palavras Chave: Antraquinona 2-sulfonato, SERS, eletroquímica.

Introdução

Aproximadamente 15% da produção mundial de corantes são descartados em efluentes.¹ Para caracterizá-los após seu tratamento algumas características como DQO, DBO, COT, pH, são analisadas, contudo não são determinados os produtos de degradação, que podem apresentar entre suas etapas processos de oxidação ou redução. O estudo SERS é aplicado em análises de processos interfaciais a nível molecular, e permite a obtenção de informações detalhadas de diversos tipos de adsorbatos em superfícies metálicas. Esta técnica ainda não é estabelecida como uma rotina analítica, pois apresenta entre suas limitações a necessidade de preparação de substratos específicos para alguns compostos.²

A antraquinona 2-sulfonato de sódio (AQS) imediatamente após ser adsorvida em eletrodo de ouro degradou-se formando C=O e carbono amorfo. A superfície SERS modificada pode ser preparada com alcanotióis de diferentes tamanhos, protegendo o composto de interesse do contato direto com o metal, e assim da decomposição. Em nosso trabalho utilizamos o 1-propanotiol. Através do desenvolvimento em processos eletroquímicos de um substrato modificado SERS-ativo, será possível obter informações sobre mecanismos e estruturas de possíveis produtos de oxirredução. Assim, através da comparação dos espectros dos produtos de degradação, será melhor caracterizar intermediários formados em efluentes já tratados.

Resultados e Discussão

Observa-se na fig. 1(A) o desaparecimento das bandas em 326, 275 e 256 nm na redução química. A banda em 205 nm é relacionada ao composto em alto estágio de redução, indicando a eliminação dos grupos funcionais. A oxidação química não apresentou mudanças em relação a AQS inicial, assim, deverá ocorrer em potenciais mais elevados. A oxidação eletroquímica (fig. 1(B)) concorda com a fig. 1(A), onde a molécula não sofre modificações estruturais em condições fortemente oxidantes nem em potenciais acima de + 1,1 V. Na redução eletroquímica (fig. 1(C)) ocorre o surgimento da banda em 225 nm em - 0,4 V e o deslocamento das bandas em 256 e 275 nm. Conforme a fig. 1(A), o processo de redução desta molécula leva a um composto com

absorção em 205 nm; assim, o composto observado na fig. 1(C) é um intermediário de redução da AQS.

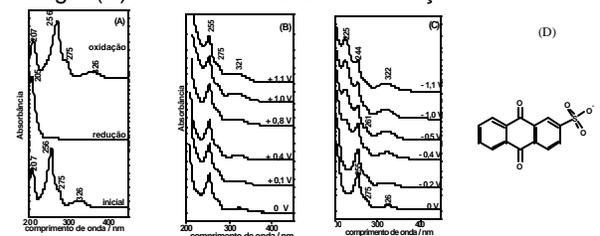


Figura 1. UV-vis da AQS (etanol/água, 1:1) $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (A) inicial e após redução e oxidação químicas; (B) em potenciais anódicos; (C) em potenciais catódicos; (Ag/AgCl_(sat.)) NaClO₄ 0,1 mol L⁻¹ (D) Fórmula estrutural da AQS.

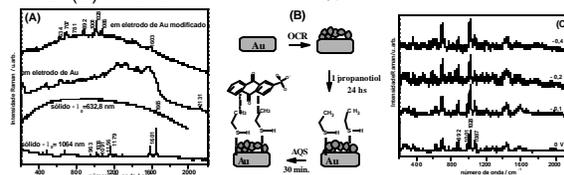


Figura 2. Espectros Raman da AQS (A) sólida em $\lambda_0 = 1064$ nm; sólida, em eletrodo de ouro e em eletrodo de ouro modificado em $\lambda_0 = 632,8$ nm; (B) Esquema de preparação do substrato SERS modificado; (C) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ sobre substrato modificado nos potenciais com correção de linha base, solução eletrolítica KCl 0,1 mol L⁻¹.

Na fig. 2(A) é observada a degradação catalítica em eletrodo de ouro da AQS devido à banda em 2131 cm⁻¹ (C=O) e às bandas largas em 1500 e 1300 cm⁻¹ (carbono amorfo). Após o tratamento da superfície é observado o espectro da AQS com algumas bandas deslocadas devido ao efeito da adsorção. A redução (fig. 2(B)) é observada pelo desaparecimento da banda em 1001 cm⁻¹, grupo sulfonato, a partir de - 0,2 V. Em potenciais mais negativos não foram observadas mudanças.

Conclusões

O novo substrato modificado SERS-ativo permitiu a observação de modificações estruturais relacionadas à redução da AQS, visto sofrer degradação catalítica em eletrodos de ouro e prata, ocorrendo o desaparecimento da banda atribuída ao grupo sulfonato, em - 0,2 V.

Agradecimentos

Agradecemos à FAPESP, à CAPES e ao CNPq.

¹ Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J., *J. Pharm. and Photobiol. A: Chem.*, 158 (2003) 27 – 36;

² Costa J. C. S., Sant'ana A. C., Temperini M. L. A., *Talanta*, 70 (2006) 1011 – 1016;