

Preparação e Caracterização do Eletrodo Modificado com Pentacianonitrosilferrato de Níquel em Carbono Vítreo.

Leonardo Lataro Paim* (PG), Nelson Ramos Stradiotto (PQ). * paim_nsr@hotmail.com

Instituto de Química – UNESP. PO Box 355, CEP 14801-970, Araraquara -SP – Brasil.

Palavras Chave: Pentacianonitrosilferrato de Níquel, XPS, Eletrodo modificado.

Introdução

O ânion pentacianonitrosilferrato (PCNF), representado pela estrutura $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, apresenta transferências de elétrons reversíveis⁽¹⁾ e tem sido habilmente imobilizado na superfície de eletrodos. Essas propriedades tornam os filmes de PCNF muito importantes para aplicações eletroquímicas em uma grande variedade de áreas como eletrocatalise e biosensores. Os filmes de PCNF de níquel (NiPCNF) desenvolvidos atualmente utilizam o eletrodo de alumínio como substrato⁽²⁾. Apesar de ser um material de baixo custo, a grande desvantagem desses eletrodos está em seu longo tempo de preparação, em torno de um dia. Tendo em vista as propriedades importantes do PCNF, o objetivo deste trabalho é preparar um novo eletrodo modificado (EQM) com NiPCNF utilizando carbono vítreo (CV) como substrato.

Resultados e Discussão

O EQM com NiPCNF foi construído em duas etapas. Primeiramente foi realizado o estudo sobre eletrodeposição do níquel no CV (Ni/CV) através da aplicação de potencial constante em solução tampão pH 5,0 de acetato de sódio (2 mol L^{-1}) e ácido acético (2 mol L^{-1}) (tampão Ac/HAc) com concentração de Ni^{2+} de $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, utilizando tempo de eletrodeposição de 30, 60, 90 e 120 s. Na segunda etapa o Ni/CV foi deixado em repouso em solução de $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 , 50 mmol L^{-1} de $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (NaPCNF) e pH 2,0 por um tempo de 5, 10, 20, 30, e 40 min.

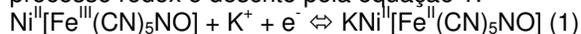
Para as medidas eletroquímicas foi utilizado um potenciostato da marca Autolab PGSTAT30. Na caracterização espectroscópica foi utilizada a técnica de XPS e o equipamento utilizado foi um Sistema Modular de Ultra-Alto Vácuo (UNI-SPECS UHV Surface Analysis System) do LEFE (Al $K\alpha = 1486,6 \text{ eV}$). Nas análises do filme de NiPCNF/CV foi utilizada uma placa de CV com área de 1 cm^2 .

Os parâmetros utilizados para a formação do NiPCNF/CV foram otimizados, sendo para a primeira etapa: tempo e potencial de eletrodeposição de 60 s e $-1,2 \text{ V}$; para a segunda etapa o melhor tempo de repouso foi de 30 min.

A caracterização do filme por XPS foi realizada e o espectro de Fe 2p para o eletrodo NiPCNF/CV

apresentou duas componentes, em $708,2 \text{ eV}$ referente ao Fe^{2+} e em $710,8 \text{ eV}$ referente ao Fe^{3+} (Figura 1). O espectro na região K 2p indicou a presença do K^+ na estrutura do filme.

O NiPCNF/CV apresentou um par de picos com um $E^0 = 538 \text{ mV}$ e $\Delta E_p = 93 \text{ mV}$, processo eletródico controlado por difusão, apresenta boa estabilidade com decaimento de corrente de pico anódico de 6% em 150 varreduras sucessivas. O mecanismo do processo redox é descrito pela equação 1:



O EQM com NiPCNF/CV apresentou respostas eletroquímicas estáveis em soluções neutras e fracamente ácidas, em soluções alcalinas os filmes sofrem a degradação por hidrólise, conforme pode-se observar pelo decaimento da corrente de pico anódico.

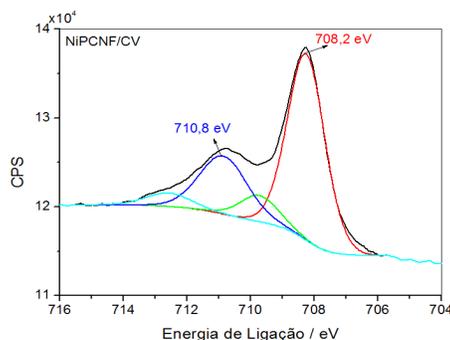


Figura 1. XPS na região do Fe 2p.

Conclusões

O EQM foi preparado com sucesso e método desenvolvido foi eficaz, pois o NiPCNF/CV apresentou tempo de preparo em torno de 35 min, estabilidade e comportamento eletroquímico similar aos NiPCNF presentes na literatura. O eletrodo desenvolvido pode ser aplicado na eletrocatalise de diversas substâncias como compostos sulfurados.

Agradecimentos

FAPESP e CNPq

¹ Razmi, H.; Heidari, K. *Electrochim. Acta*, **2005**, 50, 4048.

² Pournaghi-Azar, M. H.; Razmi, N. H. *Electroanalysis*, **2000**, 12, 209.