

## Estudo voltamétrico de um silsesquioxano suportado na superfície da sílica gel modificada com hexacianoferrato de níquel

Suelino Gabriel Junior<sup>1\*</sup> (PG), Layciane Aparecida Soares<sup>1</sup> (PG), Devaney Ribeiro do Carmo<sup>1</sup> (PQ)

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (UNESP), Departamento de Física e Química, Av. Brasil Centro, 56 CEP 15385-000, Ilha Solteira SP -Brasil. fax: 55 (18)3742-4868. \*gabjr2000@yahoo.com.br

Palavras Chave: hexacianoferrato de níquel, (3-aminopropil)octasilsesquioxano, voltametria cíclica.

### Introdução

As propriedades eletrocatalíticas de compostos análogos ao Azul da Prússia modificado com nanoestruturas podem ser alteradas quando dispersos em matrizes de elevada área superficial, aumentando, dessa forma, a sensibilidade do eletrodo modificado<sup>[1,2]</sup>. O objetivo deste trabalho foi preparar o material nanoestruturado octa (3-aminopropil) octasilsesquioxano, suportá-lo na superfície da 3-cloropropil sílica gel modificando-o com hexacianoferrato de níquel e estabelecer um sistema eletroanalítico para a detecção de importantes substâncias biológicas.

### Resultados e Discussão

Para o ancoramento do (3-aminopropil)octasilsesquioxano cerca de 5,0 g de 3-cloropropil sílica gel foi adicionada em 1,0 g do silsesquioxano dissolvido em 25 mL de metanol. A suspensão foi mantida em refluxo por 48h. A fase sólida obtida foi separada, devidamente empacotada e lavada com metanol por 48 h em um sistema de Soxhlet. Em seguida o material foi seco a 80 °C e, por questão de brevidade, foi chamado de APS. Após a secagem, 1,0 g do APS obtido foi imerso em 25 mL de uma solução de íons Ni<sup>2+</sup> 1,0x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> onde foram agitados por 30 minutos à temperatura ambiente. A fase sólida foi então filtrada e lavada com água bidestilada. Após exaustiva lavagem, o material foi adicionado a uma solução de ferricianeto de potássio 1,0x10<sup>-3</sup>mol L<sup>-1</sup>. Lavou-se o material resultante com bastante água bidestilada. O composto obtido, descrito como NiHCFAPS, foi seco a 80°C e estocado em dessecador à vacuo. O espectro na região do infravermelho do compósito obtido (NiHCFAPS) exibiu uma frequência em 2100 cm<sup>-1</sup>, atribuído ao estiramento  $\nu(\text{C}\equiv\text{N})$  característico do hexacianoferrato de níquel.

O voltamograma cíclico do NiHCFAPS (Figura 1) exibiu dois pares redox com potenciais médios (Em) (Em)<sub>1</sub>= 0,26 e (Em)<sub>2</sub>= 0,51 vs Ag/AgCl, atribuídos aos processos redox Ni<sup>(II)</sup>/Ni<sup>(III)</sup> e Fe<sup>(III)</sup>(CN)<sub>6</sub>/Fe<sup>(II)</sup>(CN)<sub>6</sub>, respectivamente. A natureza dos cátions afetou o potencial médio (Em) e as intensidades de corrente, deslocando os potencial médio (Em)<sub>2</sub> para potenciais mais positivos, seguindo a ordem: K<sup>+</sup> > NH<sub>4</sub><sup>+</sup> > Na<sup>+</sup> > Li<sup>+</sup>.

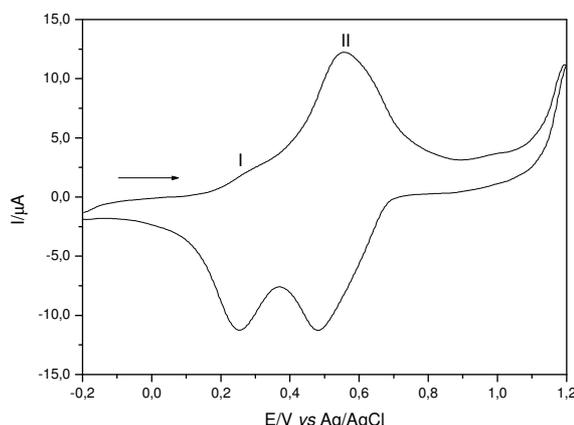


Figura 1: Voltamograma cíclico da pasta de grafite modificada com NiHCFSD ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>).

A natureza dos ânions (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>), praticamente não afeta o processo redox. Em diferentes concentrações de KCl (0,001–2,0molL<sup>-1</sup>) observou-se um deslocamento do potencial (Em)<sub>2</sub> para regiões mais positivas (anódicas) com o aumento da concentração do eletrólito. Verificou-se, também, que com a variação do pH( 8,0 a 2,0), os dois processos redox permaneceram praticamente inalterados. Em diferentes velocidades de varredura (10 a 100 mV s<sup>-1</sup>) observou-se para o processo redox Fe<sup>(II)</sup>/ Fe<sup>(III)</sup>, uma dependência linear entre a corrente do pico anódico/catódico e a raiz quadrada da velocidade de varredura caracterizando, portanto, um processo difusional.

### Conclusões

A julgar pelos estudos de espectroscopia vibracional, o complexo binuclear NiHCFAPS foi modificado na superfície da 3-cloropropil sílica gel, com sucesso, seguindo as duas etapas. O compósito obtido (NiHCFSD) apresentou uma boa estabilidade química e uma excelente reprodutibilidade o que o torna promissor para aplicações eletroanalíticas.

### Agradecimentos

FAPESP, FUNDUNESP, CNPq

<sup>1</sup> Zamponi, S. et al, *Electrochimica Acta*. **2003**, *48*, 4261.

<sup>2</sup> Baioni, A. P. et al, *J. Electroanalytical Chem.* **2008**, *622*, 219.