Síntese de filmes formados por nanocompósitos de nanotubos de carbono e púrpura de rutênio

Samantha Husmann(IC)*, Edson Nossol (PG), Aldo José Gorgatti Zarbin (PQ)

Grupo de Química dos Materiais (GQM), Departamento de Química, UFPR. CEP 81.531-990, Curitiba, PR. samanthahus@hotmail.com

Palavras Chave: nanotubos de carbono, púrpura de rutênio, filmes finos

Introdução

Devido às suas características estruturais e eletrônicas, o azul da Prússia (AP) e seus análogos têm a capacidade de formar filmes eletroativos na superfície de eletrodos. Isso faz com que eles sejam extensivamente estudados para aplicações como dispositivos eletrocromáticos, sensores e biosensores, eletrocatalise, entre outros.¹⁻²

Dentre os análogos do AP, o hexacianorutenato de ferro(III), também chamado púrpura de rutênio (PR), tem mostrado boas perspectivas de aplicação, com significativas melhoras em relação ao AP. Apesar de possuir uma estrutura muito similar ao do AP, suas propriedades eletroquímicas são um pouco diferenciadas, fazendo com que ele seja mais flexível no uso de diferentes eletrólitos de suporte, por exemplo.³ Em relação à estabilidade, porém, o PR apresenta as mesmas dificuldades que AP. Como uma forma de aumentar a estabilidade do material, os nanotubos de carbono (NTC) tem sido utilizados na formação de compósitos NTC/AP, apresentando significativas melhoras nessa questão.⁴⁻⁵

Recentemente, nosso grupo de pesquisa descreveu uma rota inédita⁵⁻⁶ para a preparação de eletrodos NTC modificados com AP. Neste trabalho o mesmo princípio da rota é utilizado na formação de PR sobre filmes de NTC depositados sobre ITO. Estudos da influência do pH na eletrodeposição, velocidade de varredura e caracterização por Raman foram realizadas. Até onde se sabe, este é o primeiro relato de formação de um compósito NTC/RP.

Resultados e Discussão

Para a formação dos filmes de NTC, placas de ITO foram utilizadas, após extensivamente limpas. Para as dispersões de NTC, 1,70mg de NTC foram homogeneizados por 30 minutos com pistilo em um tubo de vidro que foi então preenchido com 5mL de clorofórmio, resultando numa dispersão de concentração 0,34 mg/mL. O tubo foi submetido às 2h de banho de ultra-som para a obtenção de uma amostra bem dispersa. Os filmes foram então formados por “dip-coating”, mergulhando-se a placa de ITO sucessivas vezes na dispersão de NTC;

foram feitos filmes com 5, 10, 20 e 30 “dips”. Para a eletrodeposição do PR, os filmes foram submetidos à voltametrias cíclicas, realizando-se 150 ciclos em uma solução de 0,1 mol.L⁻¹ de KCl e 1 mmol.L⁻¹ de K₄[Ru(CN)₆]. O perfil voltamétrico de deposição em diferentes pHs foi estudado. Em pH 2,00, percebe-se uma rápida formação do composto pela alta intensidade de corrente dos pares redox característicos, assim como a coloração púrpura intensa característica já nos primeiros ciclos; o que se percebe, porém, é a diminuição da intensidade de corrente ao longo dos ciclos, mostrando uma provável instabilidade do compósito formado. Em pH 7,00, o aumento da corrente nos pares é gradativa, e ao final dos 150 ciclos, a cor púrpura também é evidenciada, o fato de a corrente não diminuir ao longo dos ciclos nesse sistema é um indício de que o compósito formado apresenta maior estabilidade do que o anterior. Os filmes NTC/PR de diferentes “dips” também foram caracterizados por espectroscopia Raman, e se observa que as bandas características da interação Ru-CN e Fe-CN são intensificadas à medida que a o número de camadas de NTC aumenta, mostrando grande dependência entre a formação do compósito e a quantidade de NTC disponível.

Conclusões

Foi possível formar compósitos NTC/PR de forma análoga à rota descrita em nosso grupo para NTC/AP, sendo os compósitos formados fortemente dependentes do pH de eletrodeposição e da concentração de NTC nos filmes.

Agradecimentos

CNPq, CAPES/PROCAD, Rede Nacional de Pesquisa em Nanotubos de Carbono, INCT-Nanocarbono.

¹Karyakin, A. A. *Electroanalysis* **2001**, *13*, 813.

²de Mattos, I. L.; Gorton, L.; Laurell, T.; Malinauskas, A.; Karyakin, A. A. *Talanta* **2000**, *52*, 791.

³Tian, F.; Llaudet, E.; Dale, N. *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 6760.

⁴Ricci, F.; Palleschi, G. *Biosensors and Bioelectronics* **2005**, *21*, 389.

⁵Nossol, E.; Gorgatti Zarbin, A. J. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 1824.

⁶Nossol, E.; Zarbin, A. J. *Advanced Functional Materials* **2009**, *19*, 3980.