

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ELETROATIVOS A BASE DE TITANATO DE CÁLCIO PARA REDUÇÃO DE Cr HEXAVALENTE

Francisco Robson de Sousa Cardoso (bolsista PIBIC/CNPq), Jessyca Christina Fortes Ramos (bolsista PIBIC-AF), Clicia Barroso Bittencourt (ICV), Sérgio Henrique Bezerra de Sousa Leal (colaborador, DQ/CCN/UFPI), Carla Eiras (Orientadora, CMRV – UFPI)

INTRODUÇÃO

Este projeto teve como objetivo a formação de filmes finos, multicamadas, através da deposição alternada da goma do cajueiro (GC), um polímero natural, e da polianilina (PANI), um polímero condutor [1]. O efeito da seqüência de deposição das multicamadas e da presença do titanato de cálcio (CT), um material cerâmico, na estrutura dos filmes foi estudado pela técnica de voltametria cíclica em meio ácido. Em uma etapa futura os filmes aqui propostos serão utilizados na eletrólise indireta para redução do cromo hexavalente (Cr (VI)), disperso no meio aquático através de dejetos industriais. O Cr (VI) atravessa a membrana celular com facilidade e uma vez dentro da célula reage com proteínas e ácidos nucléicos sendo reduzidos a Cr (III), sendo esta reação a base da propriedade carcinogênica do cromo. Na eletrólise indireta utiliza-se um eletrodo modificado por um polímero condutor inicialmente no estado reduzido, neste processo, o polímero promove a redução do Cr (VI) a Cr (III) enquanto sofre um processo de oxidação. O polímero pode ser recuperado pela aplicação de um potencial adequado a sua redução, assim um eletrodo reversível pode ser obtido.

METODOLOGIA

A deposição das multicamadas foi realizada manualmente segundo interação eletrostática, proposto por Decher [2]. Neste procedimento é feita a imersão alternada do substrato (ITO), por um período de 5 minutos, em soluções do polieletrólito catiônico (PANI) e aniônico (GC). Após cada etapa de deposição, o sistema é lavado em solução de H₂SO₄ pH 2,5 e seco sob fluxo de nitrogênio. Todos os sistemas estudados foram preparados com 01 bicamada.

Duas arquiteturas distintas foram propostas para os filmes contendo o titanato de cálcio (CT); em uma delas 1,0 mg do CT foi disperso em 1,0 mL de solução do policátion (PANI) obtendo-se o filme com estrutura: PANI(CT)/GC, em outra o CT (1,0 mg) foi disperso em 1 mL de solução do poliânion (GC), e a estrutura PANI/GC(CT) foi obtida para o filme automontado. As soluções contendo o CT foram mantidas em banho de ultrassom até o momento da deposição dos filmes.

Os filmes bicamadas foram caracterizados eletroquimicamente pela técnica de voltametria cíclica utilizando-se um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT 128N e uma célula eletroquímica com volume total de 10 mL e tampa com encaixe para três eletrodos além de uma entrada e uma saída para gás. Como eletrodo de referência utilizou-se o eletrodo de calomelano saturado (ECS), uma placa de platina com área 1,0 cm² foi utilizada como contra-eletrodo e o filme automontado depositado sobre ITO como eletrodo de trabalho. Os experimentos foram realizados em solução de H₂SO₄ 0,05 mol L⁻¹ em temperatura ambiente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os voltamogramas cíclicos obtidos para os filmes bicamadas com duas seqüências distintas de deposição: ITO/PANI/GC e ITO/GC/PANI mostraram comportamento característico do polímero condutor com a primeira transição redox intrínseca do estado de sal de leucoesmeraldina (SLE) da PANI para sal esmeraldina (SE), Epa1, definido em +0,13V. A segunda transição de SE para base de pernigranilina (BPG), Epa2, defini-se em +0,60V vs ECS. Durante a varredura inversa observa-se a interconversão do estado BPG para SE (Epc2 = +0,57 V) e SE para SLE (Epc1 = -0,01V) [3]. Em uma etapa posterior foi verificada a influência da cerâmica, CT, na estrutura multicamada. Duas situações foram propostas: em uma delas o CT foi disperso na solução de polication (PANI), constituindo o sistema ITO/PANI(CT)/GC, e na outra o CT foi disperso no poliânion (GC), gerando o sistema ITO/PANI/GC(CT), figura 1a.

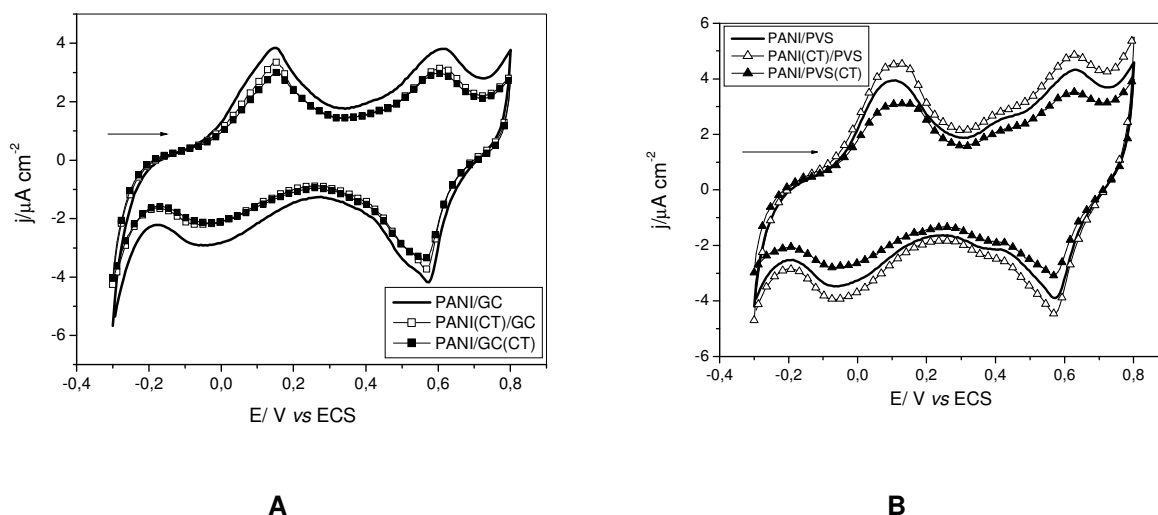


Figura 1 – Resposta eletroquímica dos filmes bicamadas depositadas sobre ITO com as seguintes estruturas: a) PANI/GC, PANI(CT)/GC e PANI/GC(CT) e b) PANI/PVS, PANI(CT)/PVS e PANI/PVS(CT), em meio H_2SO_4 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A presença da cerâmica, nas duas seqüências propostas ITO/PANI(CT)/GC e ITO/PANI/GC(CT) promove apenas uma ligeira diminuição nos valores de densidade de corrente nos processos redox da PANI quando comparados ao filme formado sem a presença do CT (ITO/PANI/GC). Por outro lado, um estudo realizado para filmes bicamadas em que a goma do cajueiro foi substituída pelo poli(ácido vinil sulfônico), PVS, um polieletrólito aniônico bastante utilizado na formação de filmes, mostrou que quando o CT foi disperso na PANI, constituindo o sistema ITO/PANI(CT)/PVS foram obtidos maiores valores de densidade de corrente quando comparado ao sistema em que o CT foi disperso no poliânion, figura 1b. Desta forma, supõe-se que o CT quando disperso na solução de PANI, interage mais fortemente com a PANI desempenhando o papel de um dopante secundário que ao entrar na matriz polimérica, enovelada da PANI, promova um estiramento de sua cadeia facilitando o transporte de carga no material, o que reflete no aumento do valor de corrente obtido.

CONCLUSÕES

O perfil eletroquímico das bicamadas estudadas mostra que a presença da GC na estrutura do filme não suprime as propriedades eletroativas nem eletrocromicas do polímero condutor, no entanto, sua presença promove uma diminuição nos valores de densidade de corrente quando comparado a monocamada de PANI. A seqüência de deposição das bicamadas não influencia a resposta eletroquímica obtida nem o fato da cerâmica, CT, estar dispersa na solução do polímero ou do polianion diferentemente do observado para o sistema em que a goma do cajueiro foi substituída pelo PVS.

APOIO

Os autores agradecem a bolsa PIBIC/CNPq concedida ao aluno, bem como ao suporte financeiro concedido pelas instituições FAPEPI, CNPq, e Rede NANOBIOIMED/CAPES.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- EIRAS, C.; PASSOS, I. N. G.; DE BRITO, A. C. F.; SANTOS JR, J. R.; ZUCOLOTTO, V.; OLIVEIRA JR., N. O.; KITAGAWA, I. L.; CONSTANTINO, C. J. L.; DA CUNHA, H. N. Nanocompósitos eletroativos de poli- σ -metoxianilina e polissacarídeos naturais. **Quím. Nova.**,30 (5): 1158-1162, 2007.
- 2- DECHER, G. Fuzzy nanoassemblies: toward layered polymeric multicomposites. **Science.**,277: 1232-1237, 1997.
- 3- MATTOSO, L. H. C., Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades, **Quím. Nova.**,19: 388-399, 1996.

Palavras-chave: nanocompósitos, titanato de cálcio, voltametria cíclica.