

## DESENVOLVIMENTO DO NANOCOMPÓSITO CONSTITUÍDO POR ÁCIDO TÂNICO E NANOPARTÍCULAS DE AZUL DA PRÚSSIA

Lourdes Cristina da Silva Lopes (bolsista do PIBIC/CNPq), Anna Thaise Bandeira Silva (colaboradora, UFPI), Gleison de Andrade Rodrigues (colaborador, UFPI) Mariana Helena Chaves (colaboradora, Depto. de Química - UFPI), Welter Cantanhêde da Silva (Orientador, Depto. de Química – UFPI)

### Introdução

Pesquisas relacionadas à *nanociência* fundamentam-se no estudo e na interpretação de fenômenos a partir de átomos e moléculas em escala nanométrica (1 nanômetro =  $10^{-9}$  metro). A *nanotecnologia*, por sua vez, visa à produção, manipulação e a aplicação de dispositivos nesta mesma escala<sup>1</sup>. Os nanomateriais podem ser obtidos através de reações químicas controladas em meio aquoso, como é o caso das nanopartículas metálicas, que se definem como tendo um diâmetro entre 1 e 100 nm, apresentando boa estabilidade e reprodutibilidade o que aumenta o interesse para estudos eletroquímicos<sup>2,3</sup>. As nanopartículas de azul da Prússia (APNPs), em estudo neste projeto, são compostos de valência mista que contêm em sua estrutura núcleos de ferro (II) e ferro (III) organizados alternadamente e intercalados por grupos ciano (CN) com cada um dos centros metálicos coordenado a seis destes ligantes, compondo uma geometria octaédrica<sup>4,5</sup>.

No presente trabalho o ácido tânico (AT) foi incorporado às APNPs como matriz estabilizante, que evita a aglomeração das mesmas dispersando-as. O composto é um típico tanino hidrolisável de natureza polifenólica, com elevado peso molecular e constituído por uma molécula de glicose central a qual estão ligadas cinco cadeias compostas por duas moléculas de ácido gálico, unidas por esterificação<sup>2,6</sup>. A síntese do nanomaterial AT-APNPs, realizada neste trabalho é de grande interesse para a nanotecnologia verde, uma nova área baseada em processos que visam minimizar os danos causados ao meio ambiente através, por exemplo, do emprego de produtos naturais estabelecendo assim uma forte relação entre nanotecnologia e a química verde<sup>7</sup>.

O emprego das AT-APNPs sintetizadas envolve a sua imobilização em filmes ultrafinos, que são dispositivos estruturalmente organizados, com propriedades em escala molecular e espessura controlada. A técnica de automontagem empregada na fabricação dos mesmos foi a camada-por-camada (do inglês *layer-by-layer*, LbL), que consiste na imersão de um substrato sólido, quimicamente modificado, numa solução contendo moléculas bifuncionais, como organossilanos. A aplicação de filmes automontados produzidos a partir de materiais como polímeros condutores, proteínas e corantes, pode futuramente se mostrar promissora em mostradores (displays), sensores para gases de interesse industrial, biosensores e biotecnologia<sup>5,8</sup>.

### Metodologia

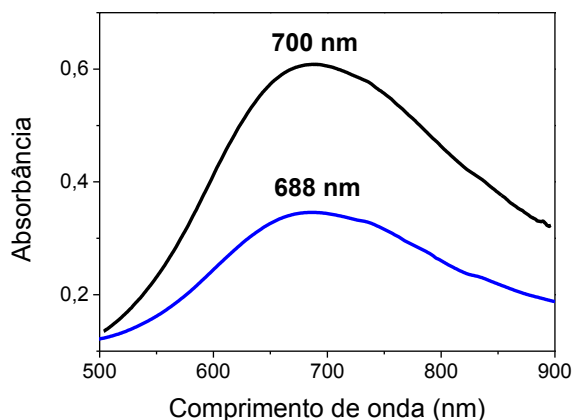
As sínteses seguiram uma metodologia semelhante à descrita por Silva *et al*<sup>5</sup>, porém com algumas modificações por utilizarem precursores distintos. Na preparação do nanocompósito AT-APNPs uma solução aquosa de 8 mL de AT 0,05% (m/v) foi usada na dissolução de 5,26 mg de  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ . A mistura exibiu uma coloração amarelada característica do tanino e a ela foram adicionados aos poucos e sob contínua agitação 2mL de  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  0,16% (m/v). Esta adição de  $Fe^{3+}$  ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) à mistura contendo inicialmente  $Fe^{2+}$  ( $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ ) resultou no surgimento imediato de um produto azul escuro, típico da formação de APNPs. A solução de APNPs foi mantida

sob agitação por cerca de doze horas e liofilizada em seguida, já que aparentemente não houve precipitação levando assim à síntese de AT-APNPs. As APNPs isoladas foram sintetizadas de forma semelhante, exceto pela ausência de AT e após doze horas de contínua agitação foram levadas à rotação e purificadas, por diversas lavagens com acetona. As APNPs foram obtidas como um precipitado após secagem à temperatura ambiente.

A plataforma ITO-{PAH/AT}<sub>3</sub> foi preparada a partir da técnica de automontagem LbL descrita por Decher<sup>13</sup> e seus colaboradores. A caracterização dos nanomateriais abrangeu as técnicas de espectroscopia eletrônica na região do visível e voltametria cíclica, com esta última realizada em meio eletrolítico de KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> e na faixa de potencial entre -0,4 e 1,2 Volts.

### Resultados e Discussão

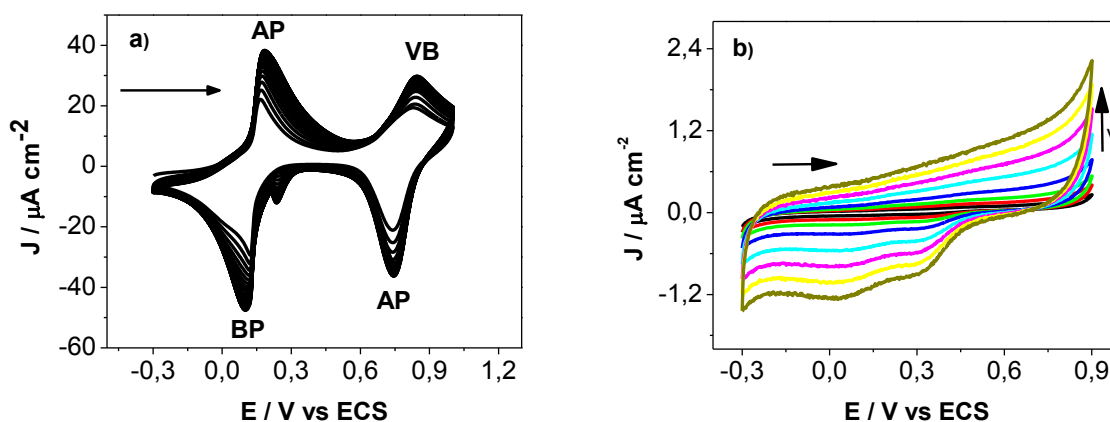
Os espectros na região do visível para as AT-APNPs e APNPs (Figura 2) apresentaram uma banda de transferência de carga de intervalência devida ao fragmento [Fe<sup>2+</sup>-CN-Fe<sup>3+</sup>] contido no complexo de azul da Prússia. Porém, houve um deslocamento hipsocrômico do  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorção das AT-APNPs (688 nm) em relação às APNPs isoladas (700 nm), evidenciando que a interação supramolecular com o tanino causou uma pequena desestabilização das nanopartículas, resultando em uma mudança na energia de transferência de elétrons entre os núcleos de Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> e interferindo assim nos valores de  $\lambda_{\text{máx}}$ .



**Figura 1** - Espectros eletrônicos na região do visível das (—) AT-APNPs e APNPs isoladas (—).

Os voltamogramas cíclicos para solução das APNPs isoladas em eletrólito KCl 0,10 mol L<sup>-1</sup> (Figura 2a) mostraram dois pares “redox” bem definidos com valores de potencial de meia-onda em  $E_{(1/2)1} = 0,15$  V e  $E_{(1/2)2} = 0,8$  V atribuídos à conversão de branco da Prússia em azul da Prússia e deste em verde de Berlim, respectivamente. Estes valores encontram-se bastante próximos daqueles reportados na literatura<sup>7</sup> para sistemas contendo APNPs. A imobilização das AT-APNPs em filmes nanoestruturados do tipo {PAH/AT-APNPs}<sub>3</sub> foi investigada, porém a interação supramolecular entre o AT e APNPs pode estar dificultando o transporte de elétrons das APNPs até a superfície de ITO. Para confirmar esta observação os eletrodos modificados ITO-{PAH/APNPs}<sub>3</sub> e ITO-{PAH-APNPs/AT}<sub>3</sub> estão sendo investigados em nosso laboratório.

Com objetivo de elucidar a resposta redox do AT, voltamogramas do filme automontado a partir do sistema ITO- $\{PAH/AT\}_3$ , em diferentes velocidades de varredura revelaram um processo irreversível em cerca de 0,3 V (Figura 2b) atribuído à oxidação do tanino.



**Figura 2** – Voltamogramas cíclicos em meio eletrolítico de KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, a 25 °C e considerando a área do eletrodo de 0,25 cm<sup>2</sup> para : a) solução das APNPs, velocidade de varredura 100 mV s<sup>-1</sup> e b) eletrodo ITO- $\{PAH/AT\}_3$  variando velocidades de 10 a 500 mV s<sup>-1</sup>.

### Conclusão

As APNPs imobilizadas em ácido tânico foram preparadas utilizando a abordagem da nanotecnologia verde. Para melhor entendimento da influência do AT na estabilização e nas propriedades supramoleculares, APNPs (sem matriz estabilizante) também foram sintetizadas. As AT-APNPs e APNPs apresentaram uma banda de transferência de carga de intervalência característica do fragmento  $[Fe^{2+}-CN-Fe^{3+}]$  presente no complexo de azul da Prússia. Observou-se que o  $\lambda_{m\acute{a}x}$  das AT-APNPs deslocou-se para região de alta energia quando comparadas com as APNPs isoladas. Este pequeno deslocamento pode estar associado ao recobrimento das nanopartículas de AP pelo tanino, que pode, também, estar dificultando a imobilização no substrato de ITO. Por outro lado, as APNPs (sem matriz) apresentaram eletroatividade em solução de KCl com a presença dos pares redox atribuídos às formas reduzidas e oxidadas do azul da Prússia. O eletrodo ITO- $\{PAH/AT\}_3$  apresentou eletroatividade devido à oxidação do tanino.

### Apoio

CAPES (nBioNet), CNPq e FAPEPI.

### Referências Bibliográficas

- 1 LUZ, R. A . S. **Dissertação de mestrado**, Universidade Federal do Piauí, Brasil, 2010.
- 2 TRISTANY, M.; *et al.* **Chem. Mat.**, v. 18, n. 3, p. 716-722, 2006.
- 3 LIU, S. Q.; XU, J. J.; CHEN, H. Y. **Elec. Com.**, n. 4, p. 421-425, 2002.
- 4 HORNOK, V.; DÉKÁNY, I. **Elsev.**, v. 309, p. 176-182, 2007.
- 5 SILVA, W. C.; GUIX, M.; ANGELES, G. A.; MERKOÇI, A. **Phys. Chem.**, 2010.
- 6 BATTESTINI, V.; MATSUDA, L. K.; MACEDO, G. A. **Alim. Nutr.** v. 15, n. 1, p. 63-72, 2004.
- 7 SHUKLA, R; *et al.* **Small**, v. 4, n. 9, p. 1425-1436, 2008.
- 8 PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA, O. N. Jr. **Quím. Nova**, v. 24, n. 2, p. 228-235, 2001.

**Palavras-chave:** Azul da Prússia. Ácido Tânico. Nanocompósito.