

## NANOPARTÍCULAS DE HEXACIANO FerrATO DE NÍQUEL

U. O. Bicalho<sup>1</sup>, D. C. Santos<sup>1</sup>, D. R. Silvestrini<sup>1</sup>, B. Trama<sup>1</sup> e D. R. Do Carmo<sup>1</sup>  
Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - Avenida Brasil Centro, 56.  
CEP: 15.385-000, Ilha Solteira – SP, Brazil.

Tel.: +55 (18) 3742-1029. E-mail: [docarmo@dfq.feis.unesp.br](mailto:docarmo@dfq.feis.unesp.br)

<sup>1</sup>Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira UNESP – Universidade Estadual Paulista,  
Ilha Solteira – SP.

### RESUMO

*Nanopartículas de Hexacianoferrato de Níquel (NHNi) foram preparadas em três meios (aquoso, formamida, aquoso/formamida). Os materiais foram caracterizados por espectroscopia de infravermelho (FTIR), Difração de Raios-X (DRX), e também por voltametria cíclica (VC). Por análises espectroscópicas de difração de Raios-X foi possível estimar o tamanho das partículas obtidas através da equação de Scherrer. Os eletrodos de pasta de grafite contendo as nanopartículas de hexacianoferrato de níquel em meio formamida foi sensível à diferentes concentrações de Dipirona.*

Palavras-chave: Nanopartículas, Hexacianoferrato de Níquel, Formamida, Dipirona.

### INTRODUÇÃO

Nanomateriais são materiais que apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala de algumas dezenas de nanômetros, dentre os nanomateriais as nanopartículas são materiais que têm recebido uma grande atenção devida a suas potencialidades em aplicações nas áreas que compreende a química, física, biologia e engenharias visto que muitas propriedades magnéticas, elétricas, ópticas e químicas são dependentes do tamanho das partículas (1). O íon hexacianoferrato -  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  - tem sido objeto de grandes investigações devido as suas excelentes propriedades químicas e eletroquímicas (2) e também por sua capacidade de formar complexos binucleares estáveis com diferentes metais de transição apresentando diferentes estados de oxidação ocasionando fenômenos que podem ser estudados por varias técnicas espectroscópicas e eletroquímicas, que proporciona um grande leque de aplicações analíticas (3, 4). O presente trabalho propõe uma nova rota de síntese para obtenção de nanopartículas de hexacianoferrato de níquel (NHNi) para a confecção de eletrodos quimicamente modificados, dentro desse contexto o

mesmo tem por objetivo estudar o comportamento voltamétrico de nanopartículas de hexacianoferrato de níquel, e aplicá-lo nas determinações eletrocatalíticas de substâncias de interesse biológico, empregando para isto o eletrodo de pasta de grafite. O eletrodo de pasta de grafite será empregado por que oferece boa versatilidade, baixa corrente de fundo, baixo ruído, baixo custo e superfície facilmente renovável. Essas características tornam os eletrodos de pasta de grafite modificado com  $\text{NH}_2\text{NiF}$  é um forte candidato á utilização como possíveis sensores eletroanalíticos.

## **EXPERIMENTAL**

### ***Reagentes e Soluções***

Os reagentes empregados nas preparações e nos procedimentos laboratoriais foram de alto grau de pureza analítica e foram utilizados sem purificação adicional. As soluções foram preparadas utilizando água deionizada e purificada utilizando um sistema Milli-Q.

### ***Preparação das Nanopartículas de Hexacianoferrato de Níquel***

As nanopartículas foram preparadas segundo procedimento descrito na literatura (5): 0,7 g de hexacianoferrato de potássio em 30 mL de uma mistura de formamida e água em diferentes proporções (6:4; 10:0; 0:10), constituindo assim a solução A. Por outro lado a solução B foi preparada pela dissolução de 0,7 g de cloreto de níquel, em 20 mL de uma mistura de formamida e água também em diferentes proporções (6:4; 10:0; 0:10). A solução A foi misturada com a solução B e deixada sob agitação durante 2 horas. Em seguida a fase sólida foi filtrada por gravidade e lavada exaustivamente. O produto foi seco a temperatura ambiente e depois estocado em um dessecador. Os materiais por questão de brevidade foram descritos como  $\text{NH}_2\text{Ni}6:4$ ;  $\text{NH}_2\text{NiF}$  e  $\text{NH}_2\text{NiA}$ .

## **MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO E TÉCNICAS UTILIZADAS**

### ***Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)***

Os espectros foram obtidos utilizando um espectrofotômetro Nicolet 5DXB FTIR (Nicolet Instrument, Madison, Wi). Aproximadamente 150 mg de KBr (cristalino, grau espectroscópico, Intertional Crystal Laboratories) foi moído num gral com pistilo com amostra suficiente para compor 1,0 % (m/m) da mistura. Um mínimo de 64

varreduras foi empregado para cada amostra numa resolução de  $\pm 4\text{cm}^{-1}$ , na faixa de 4000 a  $400\text{cm}^{-1}$ .

### **Difração de Raios-X (DRX)**

A técnica de difração de raios-X fornece dados sobre a cristalinidade e composição do composto e foi empregada neste trabalho para estimar o tamanho das partículas utilizando a equação de Scherrer (6), apresentada na Equação A.

$$d = (k.\lambda) / (\beta.\cos \theta) \quad (\text{A})$$

Sendo: d = diâmetro da partícula

$\lambda$  = comprimento de onda dos raios-X

$\beta$  = largura a meia altura (em rad)

k = constante (0,9 para partículas esféricas)

$\theta$  = ângulo de Bragg do pico com maior intensidade

A caracterização por difração de raios-X foi feita através de difratômetro Rigaku ultima IV, com radiação Cu Ka ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ). Os parâmetros utilizados foram: varredura no ângulo de 5 a 80 graus, uma velocidade de varredura do ângulo  $1^\circ/\text{min}$  com um step de  $0,02^\circ$ .

### **Estudo de Reflectância Difusa UV/Vis**

Todas as amostras foram analisadas empregando-se espectrofotometria de fibra ótica Guided Wave, modelo 260, equipado com lâmpada de tungstênio-halogênio e detectores de silício (200 a 1000nm) e de germânio (800 a 2500nm).

### **Estudo do Comportamento Voltamétrico**

Voltametria é uma técnica eletroquímica onde se registra a corrente (I) em função de um potencial aplicado (E). A corrente de pico anódico ( $I_{pa}$ ) e a corrente de pico catódico ( $I_{pc}$ ) são obtidas medindo-se a distância tomada verticalmente do máximo da corrente ao prolongamento da linha base. O potencial médio ( $E^{\theta}$ ) será obtido como a média aritmética dos potenciais dos picos anódicos ( $E_{pa}$ ) e catódicos ( $E_{pc}$ ), ou seja,  $E^{\theta} = (E_{pa} + E_{pc})/2$ . A diferença entre os potenciais de pico corresponde ao parâmetro  $\Delta E_p$ . Para o processo de eletrodo em solução nos temos que:



Onde O e R são as espécies oxidada e reduzida na superfície do eletrodo. Serão considerados reversíveis os sistemas que apresentam as seguintes características:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 59/n \text{ mV}; I_{pa}/I_{pc} = 1; I_p \propto V^{1/2} \quad (C)$$

Para as medidas de voltametria cíclica empregou-se um potenciostato MQPG-01 da Microquímica. O sistema eletroquímico empregado foi constituído de três eletrodos: o eletrodo auxiliar de platina, o eletrodo de referência Ag/AgCl<sub>(sat.)</sub> e o eletrodo de trabalho de pasta de grafite modificado a partir de uma mistura de proporções definidas do material e do grafite em pó e 50 uL de óleo mineral Nujol.

## Resultados e Discussões

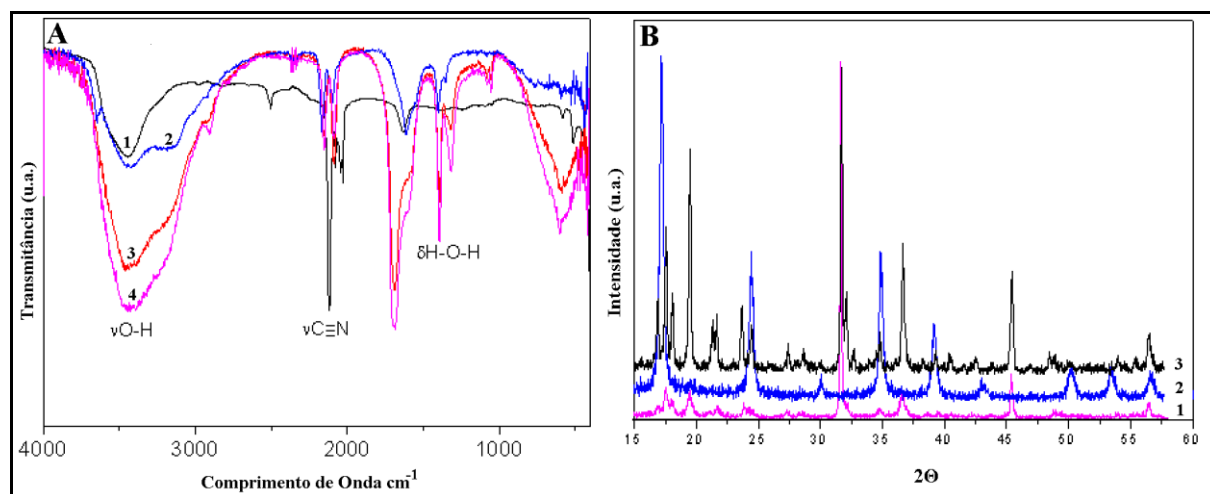
### ***4.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho das nanopartículas de Hexacianoferrato de Níquel***

Uma importante vibração, pode ser observada na Fig. 1 (A 2, 3 e 4), referente às vibrações do tipo C≡N<sub>(UC≡N)</sub> (7) que ocorre próximo de 2100 cm<sup>-1</sup>, característico do estiramento do hexacianoferrato (III) de potássio<sup>1</sup> (Fig. 1 (A1)), sendo que para as nanopartículas nas três proporções o C≡N<sub>(UC≡N)</sub> esteve presente e deslocado cerca de 92 cm<sup>-1</sup> para frequências maiores em relação ao hexacianoferrato (III) de potássio (A1), sendo este um indicativo da formação do complexo de intervalência onde o CN<sup>-</sup> está ligado aos centros metálicos Fe<sup>III</sup>-(CN)-Ni<sup>II</sup> (7).

Os materiais também foram caracterizados através da técnica de difração de raios-X, obtendo-se os difratogramas que estão ilustrados na Fig. 1 (B) para as nanopartículas de hexacianoferrato de níquel.

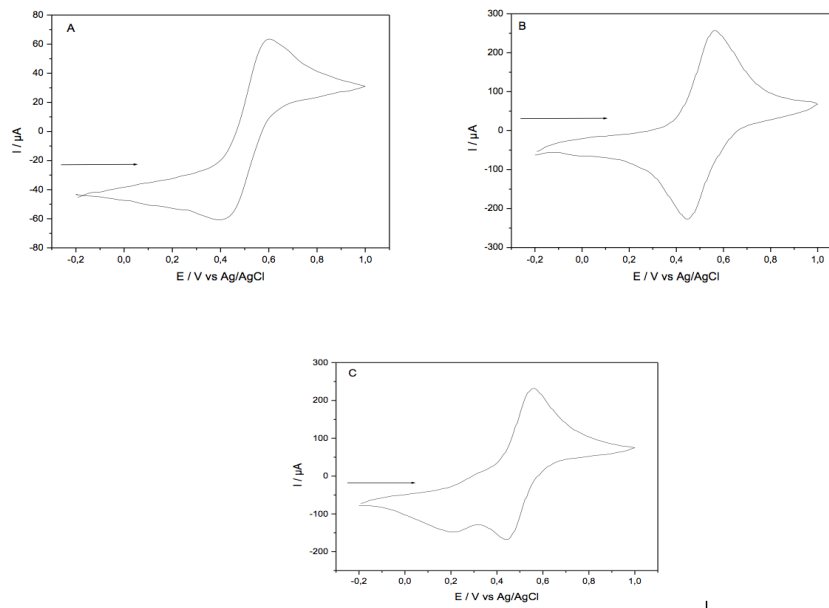
Através da difração de raios-X, pode-se verificar que os picos dos materiais que foram sintetizados em meio formamida são ligeiramente mais largos que os picos que foram sintetizados em meio aquoso, sendo que os picos largos sugerem menores tamanhos de partículas. Pela equação de Scherrer (6), foi possível estimar

os tamanhos das partículas obtidas, sendo que os tamanhos estimados foram 736,13; 715,53 e 712,96 nm para NHNiA, NHNi6:4 e NHNiF, respectivamente.



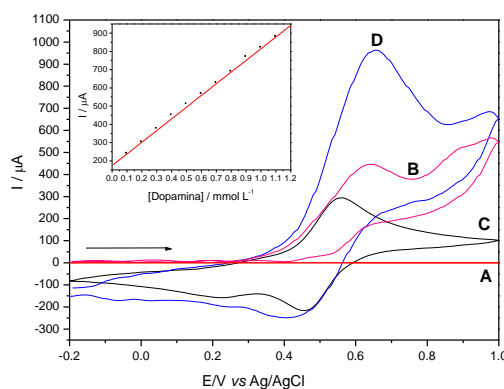
**Figura 1. (A)** Espectros vibracionais na região de infravermelho e **(B)** DRX das nanopartículas de hexacianoferrato de níquel: **(1)** NHNiA, **(2)** NHNi6:4 e **(3)** NHNiF.

Os voltamogramas cíclicos da pasta de grafite modificada com NHNi6:4 e NHNiA exibiram, um par redox cada (Figura 2 (A) e (B)). As nanopartículas NHNi6:4 e NHNiA apresentaram potenciais médios  $E^{\theta} = 0,50$  V para ambos sistemas, atribuídos aos pares redox  $[Fe^{II}(CN)_6/Fe^{III}(CN)_6]$  que estão em boa concordância com a literatura [8]. Por outro lado o voltamograma cíclico do sistema NHNiF (Figura 2 (C)), apresentou dois processos redox com potenciais médios ( $E^{\theta}$ ) = 0,25 e 0,50 V, atribuídos a oxidação da formamida a ácido fórmico e  $[Fe^{II}(CN)_6/Fe^{III}(CN)_6]$ , para os pares I e II, respectivamente.



**Figura 2.** Voltamogramas cíclicos da pasta de carbono modificada com :A) NHNiA ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , KCl,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , 20% m/m), B) NHNi6:4 ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , KCl,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , 20% m/m), e C) NHNiF ( $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ , KCl,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , 20% m/m).

O eletrodo de pasta de grafite modificado com NHNiF foi sensível à diferentes concentrações de Dipirona, conforme ilustra a Fig. 3, sendo possível confeccionar uma curva analítica (Fig. 3 – gráfico inserido) que apresentou uma resposta linear de  $2,0 \times 10^{-4}$  a  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  ( $r^2=0,999$ ), desvio padrão relativo  $\pm 3\%$  ( $n=3$ ) e um limite de detecção e sensibilidade amperométrica de  $3,58 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $64,01 \text{ A/mol L}^{-1}$ , respectivamente.



**Figura 3.** Voltamogramas cíclicos de: **(A)** eletrodo de pasta de grafite, **(B)** eletrodo de pasta de grafite em  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  Dipirona, **(C)** eletrodo de pasta de grafite modificada com NHNiF e **(D)** pasta de grafite modificada com NHNiF e  $5,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  Dipirona. **Gráfico inserido:** Curva analítica das correntes de pico anódico em função da concentração de dipirona empregando o eletrodo de pasta de grafite modificado com NHNiF (KCl,  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,  $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$ ).

## CONCLUSÃO

De acordo com as caracterizações (FTIR, DRX e UV/Vis) as sínteses das nanopartículas de hexacianoferrato de níquel foram realizadas com sucesso, confirmando a formação das nanopartículas.

As nanopartículas também foram caracterizadas por voltametria cíclica, onde apresentaram boa estabilidade eletroquímica e excelente reprodutibilidade. Através do eletrodo de pasta de grafite modificada com NHNiF foi possível determinar diferentes concentrações de Dipirona, apresentando um limite de detecção de  $3,58 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e sensibilidade amperométrica de 64,10 A/mol L<sup>-1</sup>.

O uso dos eletrodos modificados com as nanopartículas de hexacianoferrato de potássio em meio formamida se tornam vantajosos pois dispensam qualquer etapa de pré-tratamento da amostra além de serem de fácil confecção.

## Agradecimentos

FAPESP – Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (Processos n. 2012/11306-0 e n. 2012/05438-1).

## Referências

1. LINES M. G. Nanomaterials for practical functional use. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 449, p.242-245, 2008.
2. MALIKI, M. A.; KULESZA, P. J. Preparation and characterization of ag-intercalated copper hexacyanoferrate films on electrodes. *Electroanalysis*, v.6, p.113-116, 1996.
3. LIU, Y.; XU, L. Electrochemical sensor for tryptophan determination based on copper cobalt hexacyanoferrate film modified graphite electrode. *Sensors*, v. 7, p.2446-2457, 2007.
4. STRADIOTTO, N. R.; YAMANAKA, H.; ZANONI, M. V. B. Electrochemical sensors: a powerful tool in analytical chemistry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 14, p.159-173, 2003.
5. VO, V. N. V.; MINH, H. I.; LEE, J. M.; KIM, Y.; KIM, S. J. A new route for obtaining Prussian Blue nanoparticles. *Material Chemical and Physical*, v. 107, p.6-8, 2008.
6. WOOD, D. L.; RABINOVICH, E. M. Study of alkoxide silica gels by infrared spectroscopy. *Journal of Applied Spectroscopy*, v. 43, p.263-267, 1989.
7. NAKAMOTO, K. *Infrared and raman spectra of inorganic and coordination*

**compounds.** New York: John Wiley, p. 484, 1986.

8. RUTKOWSKA, I. A.; ANDREARCZYK, A.; ZOLADEK, S.; GORAL, M., DAROWICKI, K.; KULESZA, P. J. Electrochemical characterization of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate redox mediator for potential application as charge relay in dye-sensitized solar cells. *Journal of Solid State Electrochemical*, v. 15, p.2545-2552, 2011.

#### ABSTRACT

*Nanoparticles of nickel hexacyanoferrate (NHNi) were prepared in three medium (aqueous, formamide and aqueous/formamide). The materials were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), X-ray diffraction (XRD), electronica spectroscopy in the ultraviolet-visible (UV-Vis) region and also by cyclic voltammetry (CV). By spectroscopic analysis of X-ray diffraction was possible to estimate the size of the particles obtained by the Scherrer equation. The graphite paste electrodes containing nanoparticles of nickel hexacyanoferrate means formamide was sensitive to different concentrations of Dipyrone.*

Keywords: Nanoparticles of nickel hexacyanoferrate, Formamide, Dipyrone.