

Determinação eletroquímica de íons nitrito utilizando sensores à base de nanotubos de carbono modificados com ftalocianinas de cobre

Diego L. C. Golinelli (IC)*, Fernando C. Moraes (PQ), Ivana Cesarino (PQ), Sergio A.S. Machado (PQ)

*fcmoraes@hotmail.com

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, CEP 13566-590, Brasil.

Palavras Chave: Nitrito, nanotubos de carbono, ftalocianina de cobre.

Introdução

A determinação de íons nitrito em amostras de alimentos e bebidas tem demonstrado muito interesse, pois o nitrito pode gerar no organismo nitrosaminas tóxicas e carcinogênicas. A presença de íons nitrito em amostras ambientais também pode indicar o grau de poluição e eutrofização de águas naturais. Assim a determinação de íons nitrito torna-se importante tanto na área industrial como ambiental. Assim, neste trabalho foi desenvolvido um sensor de carbono vítreo (GC) recoberto com filme de nanotubos de carbono de parede simples (SWCNT), ftalocianina de cobre (CuPc) e Náfion®. Esse sensor foi aplicado na determinação de íons nitrito em amostras de água de poço artesiano utilizando a técnica de voltametria por pulso diferencial (DPV).

Resultados e Discussão

O comportamento eletroquímico dos sensores foram inicialmente avaliados usando a técnica de voltametria cíclica em solução 0,1 mol L⁻¹ de perclorato de sódio (pH 3,0) contendo 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de íons nitrito, como mostrado na Figura 1.

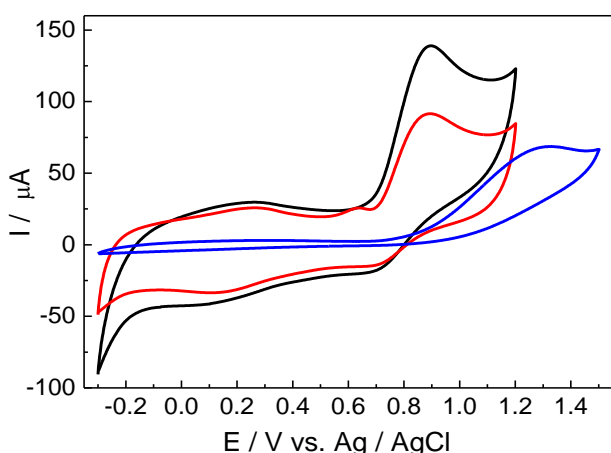


Figura 1. Voltamogramas cíclicos para os eletrodos: GC (—), GC/SWCNT (—) e GC/SWCNT/CuPc (—), em solução 0,1 mol L⁻¹ de perclorato sódio pH 3,0 contendo 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ de íons nitrito, com velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

A oxidação de íons nitrito sobre o eletrodo de GC ocorre em potencial de +1,25 V. As propriedades eletrocatalíticas dos SWCNT permitiram que o eletrodo de GC/SWCNT promovesse um deslocamento de 0,45 V no potencial de oxidação

do nitrito para valores menos positivos quando comparado ao eletrodo de carbono vítreo não modificado. Para o eletrodo de GC/SWCNT/CuPc foi observado que o nitrito se oxidava no mesmo valor de potencial do eletrodo de GC/SWCNT (i.e. +0,85 V). Entretanto um significativo aumento na corrente de oxidação foi observado, devido ao efeito mediador redox da ftalocianina de cobre. Os íons nitrito foram quantificados utilizando a técnica de DPV (com os parâmetros otimizados: amplitude de pulso de 100 mV e incremento do passo de potencial de 2 mV). Uma curva analítica foi obtida para o eletrodo de GC/SWCNT/CuPc representada pela seguinte equação:

$$I_{pa} (\mu A) = 0,126 (\mu A / \mu mol L^{-1}) + 0,082 [Nitrito] (\mu mol L^{-1}),$$

com coeficiente de correlação de 0,9991 (para n = 11). A curva apresentou uma região linear de 0,26 – 19,4 μmol L⁻¹, com limite de detecção calculado em 93,2 nmol L⁻¹ (4,28 μg L⁻¹).

Usando o método de adição e recuperação, o eletrodo de GC/SWCNT/CuPc foi aplicado na análise de íons nitrito em amostras de águas naturais. Para este propósito, uma amostra de água de poço foi intencionalmente fortificada com 0,75 μmol L⁻¹ de íons nitrito e o índice de recuperação médio foi de 96,5 % para as amostras de água confirmando a adequação e sensibilidade do sensor de GC/SWCNT/CuPc na detecção eletroquímica de nitrito em amostras ambientais, sem a necessidade de qualquer pré-tratamento da amostra.

Conclusões

O eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de SWCNT/CuPc mostrou-se eficiente na quantificação de íons nitrito. As propriedades eletrocatalíticas dos nanotubos de carbono somadas ao o poder de mediação redox das ftalocianinas metálicas diminuíram o sobrepotencial de oxidação do nitrito em relação ao eletrodo sem modificação, além de apresentar boa sensibilidade na determinação de nitrito com baixos limites de detecção e aceitável índice de recuperação, mostrando a adequação deste método alternativo.

Agradecimentos

FAPESP – Processo nº 2010/11049-2
FAPESP – Processo nº 2010/11567-3
CNPQ – Processo nº 109360/2010-3