

Desenvolvimento, caracterização e aplicação de uma microcélula eletroquímica sustentável para a determinação de nitrito em águas

Celso Luciano de Araújo^{1*} (PG), Edmar Isaias de Melo² (PQ) e Rodrigo Amorim Bezerra da Silva¹(PQ)

¹ Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Uberlândia, Minas Gerais, Brasil.

² Universidade Federal de Uberlândia, Instituto de Química, Monte Carmelo, Minas Gerais, Brasil.

* celso.araujo@ufu.br – LAETE – Laboratório de Analítica, Eletroquímica e Tratamento de Efluentes.

RESUMO

RESUMO – Este trabalho descreve o desenvolvimento de uma célula eletroquímica miniaturizada, sustentável e de baixo custo para a determinação de nitrito em águas. O reservatório e a tampa da célula foram impressos em 3D e contém orifícios para a acomodação dos três eletrodos reutilizados (grafite de pilhas descartáveis). Na presença de sonda redox ferricianeto, a célula demonstrou desempenho eletroquímico comparável a uma célula comercial (eletrodo de carbono vítreo). A detecção de nitrito foi realizada por voltametria de onda quadrada em tampão Britton-Robinson 0,1 M (pH 2,0) em um potencial de $\sim 0,90$ V, sendo obtida uma ampla faixa linear (123 a 1107 μM) e baixo limite de detecção (1,00 μM). Testes de recuperação em águas de efluentes e de torneira apresentaram valores próximos a 100%, destacando a boa exatidão e o potencial da plataforma eletroquímica proposta.

Palavras-chave: Química Analítica Verde, Economia circular, Manufatura aditiva.

Introdução

A Química Analítica Verde (QAV), surgida nos anos 2000, busca tornar análises laboratoriais mais sustentáveis por meio da redução, reciclagem e reutilização de materiais e reagentes, além de menor consumo energético (1). A impressão 3D vem permitindo a criação de dispositivos analíticos miniaturizados, econômicos e com menor desperdício em comparação a técnicas de manufatura subtrativa. Na eletroquímica, essa tecnologia é empregada para desenvolver rapidamente dispositivos personalizados, como células e sensores, a custos reduzidos (2). Assim, este trabalho propõe uma célula eletroquímica impressa em 3D (tampa e reservatório), baseada nos princípios da sustentabilidade, economia circular e da QAV.

Experimental

Construção da célula eletroquímica

A tampa da célula eletroquímica foi confeccionada por meio de manufatura aditiva (impressão 3D) utilizando filamento de PETG. Para a modelagem e o fatiamento da tampa da célula, empregaram-se softwares de código aberto (FreeCAD[®] e Ultimaker Cura[®], respectivamente), possibilitando o posicionamento preciso dos eletrodos, além da impressão do reservatório e da base de fixação no agitador magnético. O processo de impressão foi realizado em uma impressora 3D SOVOL SV04[®]. Os eletrodos de trabalho (ET) e auxiliar (EA) consistiam em cilindros de grafite (4) oriundos de pilhas AA descartadas ($\phi = 4$ mm). O eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl/KCl_{sat.} foi produzido a partir de um fio de prata reaproveitado de um eletrodo combinado de pH comercial danificado (membrana de vidro rompida), sendo o corpo do eletrodo constituído por uma ponteira descartável (faixa de volume: 1 a 10 μL). Todos os eletrodos (ER, EA e ET) foram

firmemente fixados em aberturas específicas na tampa da célula (figura 1). No mini reservatório ($v = 100$ a 400 μL) foi inserida uma mini-barra magnética (≈ 2 mm) e um agitador magnético para promover a homogeneização das soluções analisadas.

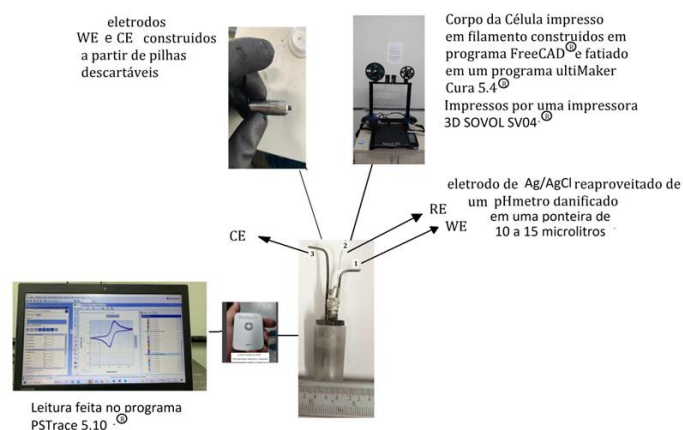


Figura 1: A montagem da célula eletroquímica com eletrodos de trabalho e contra de grafite de pilhas

Soluções preparadas

Foram preparadas as seguintes soluções: cloreto de potássio (KCl) 0,5 M; par redox ferri-ferricianeto ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$) 10 mM; tampão Britton-Robinson 0,1 M; tampão fosfato 0,1 M; tampão acetato 0,1 M; soluções estoque de nitrito (NO_2^-) nas concentrações de 3 mM e 12 mM. Também foram utilizadas amostras ambientais (efluente) e água de torneira proveniente do laboratório da UFU.

Primeiramente os eletrodos de grafite foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e MEV-EDS (Espectroscopia por dispersão de energia de raios X). Os resultados revelaram uma superfície rugosa (após polimento com lixa d'água) e a presença majoritária de carbono (~90%), oxigênio (~6%) e Ferro (~1%) e minoritária de alumínio, potássio, sódio, magnésio, cloro, cálcio, silício e enxofre.

Posteriormente, o dispositivo foi caracterizado eletroquimicamente por voltametria cíclica na presença de solução de ferricianeto de potássio 1 mM e eletrólito de KCl 0,5 M. Conforme apresentado na Figura 1, a reversibilidade obtida ($\Delta E_p \approx 100$ mV e $i_{pa}/i_{pc} = 0,98$) foi semelhante à obtida em uma célula convencional de maior volume e com eletrodos comerciais (ET: Carbono vítreo, EA: Platina e ER: Ag/AgCl/KCl_{sat.}) (3).

Também empregando solução de ferricianeto 1 mM, foram realizados estudos de reprodutibilidade inter-eletrodo (n = 5), no qual foi obtido um coeficiente de variação de 2,05% nas correntes de pico (i_{pa} e i_{pc}), comprovando uma boa eficiência de manufatura. Posteriormente foi realizada a detecção de nitrito por voltametria cíclica. Conforme apresentado na Figura 2, foi observado um pico anódico irreversível em aproximadamente + 0,90 V em KCl 0,1 M, perfil característico de nitrito em eletrodos de carbono.

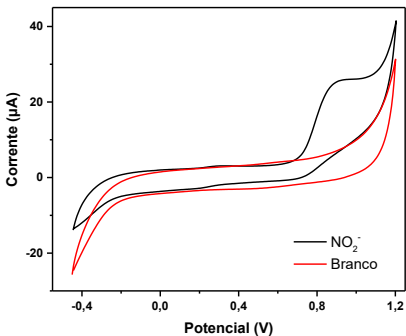


Figura 2. Voltamogramas cíclicos na ausência e presença de nitrito 462 µM. Eletrólito: KCl 0,5 M. $v = 70$ mV s⁻¹.

Estudos para a detecção de nitrito em diferentes eletrólitos suporte foram feitos em diferentes eletrólitos tampões 0,1 M em KCl 0,1 M: tampão fosfato (pH 7,2), tampão acetato (pH 4,8) e tampão Britton-Robinson/BR (pH 2,0). A maior detectabilidade foi obtida em tampão BR (pH 2,0). Entretanto, para uma melhor avaliação, a resposta de NO₂⁻ em soluções tampão BR em diferentes pHs (2,0 a 12,0) foi avaliada, sendo obtida a maior corrente de pico em pH 2,0. As próximas medidas de nitrito foram realizadas por voltametria de onda quadrada (SWV) devido à maior detectabilidade e rapidez.

Primeiramente foi realizada a otimização da técnica, no qual foram obtidos os seguintes parâmetros: frequência (f) = 30 hz; Amplitude (A) = 70 mV; Incremento de potencial (E_{step}) = 7 mV. Nesta condição foi obtida uma curva de calibração após a realização de medidas por SWV em diferentes concentrações de nitrito (123 a 1107 µM). Estes resultados são apresentados na Figura 3 e os parâmetros analíticos na Tabela 1. Empregando a SWV nas condições otimizadas, foi realizada a determinação de nitrito em água de efluente (Am. 1) e de torneira (Am. 2) pelo método da curva de calibração, não sendo detectados picos pronunciáveis. Assim, dopou-se cada amostra com NO₂⁻ tem três níveis (1,3 mM, 2,5 mM e 8 mM) e novas quantificações foram realizadas. Como mostrado na Tabela 2, os valores de recuperação encontrados nas amostras de água foram satisfatórios (85 a 112% para torneira e 94% a 101% para efluente), demonstrando a boa

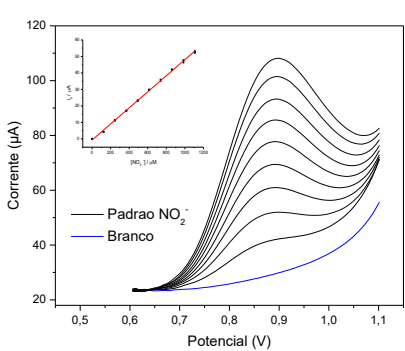


Figura 3. Voltamogramas SWV na ausência e presença de distintas concentrações de NO₂⁻ (123 a 1107 µM) em eletrólito de tampão BR 0,1 M (pH 2,0) e curva de calibração (inserção). Condições: f = 30 hz; A = 70 mV; Incremento = 7 mV.

Tabela 1. Parâmetros analíticos para a detecção de nitrito.

Parâmetro analítico	Valor
Faixa linear (µM)	123 a 1107
Coeficiente de correlação (R ²)	0,99952
Sensibilidade (µA / µM)	0,0488
LD (µM)	1,0
LQ (µM)	3,33

Tabela 2. Recuperações de nitrito obtidas nas amostras de água

Amostra	[NO ₂ ⁻] adicionada (µM)	[NO ₂ ⁻] encontrada (µM)	Recuperação (%)
Am. 1	0,0	< LD	-
Am. 1	1300,0	1313,4	101,3
Am. 1	2500,0	2418,3	96,7
Am. 1	8000,0	7517,8	94,0
Am. 1	0,0	< LD	-
Am. 2	1300,0	1103,7	84,8
Am. 2	2500,0	2418,3	95,7
Am. 2	8000,0	8983,7	112,3

Conclusões

Conclui-se que o dispositivo eletroanalítico proposto é promissor para a determinação de nitrito em amostras ambientais, bem como outras diversas aplicações analíticas. Esta microcélula é sustentável pois utilizada materiais reaproveitados e requer volumes reduzidos (ordem de µL), sendo mais simples, de menor custo e mais prática do que muitas células comerciais.

Agradecimentos

FAPEMIG, CNPQ, CAPES, LAETE, IQUFU

Referências

1. Gałuszka, A. et al.TrAC, 2013, 50, 78.
2. M. J. Whittingham, R. D. Crapnell, E. J. Rothwell, N. J. Hurst, C. E Banks, *Talanta Open*, **2021**, vol 4, 100051.
3. P. A. Ferreira, R. Backes, C. A. Martins, C. T. Carvalho, R. A. B. Silva, *Electroanalysis*, **2018**, vol 30, 2233.
4. K.C. Bedin, E.Y. Mitsuyasu, A. Ronix, A.L. Cazetta ,O. Pezoti, V.C. Almeida, *International Journal of Analytical Chemistry*, Ed. Wiley, **2018**, 9 p.