



Eletrodos modificados com nanocompósitos de azul da Prússia/nanotubos de carbono para determinação indireta de ozônio pelo ácido 2-aminobenzoico.

Marcus V.O. Melo (G)^{1*}, Gabriel N. Santana (G)¹, Samuel C. Silva (PQ)², Jessica S. Stefano (PQ)³, Edson Nossol (PQ)⁴.

¹Faculdade de Engenharia Química, UFU; ²Instituto de Química, UNICAMP; ³Departamento de Tecnologia Química, UFMA;

⁴Instituto de Química, UFU

*Marcus.melo@ufu.br

RESUMO

A crescente utilização do ozônio como agente oxidante em processos industriais e comerciais reforça a necessidade de métodos sensíveis para sua detecção em diferentes matrizes. Neste trabalho, foram desenvolvidos eletrodos modificados com filmes nanocompósitos de azul da Prússia (AP) e nanotubos de carbono (NTC), através do método interfacial água-tolueno. O analito utilizado para detecção indireta foi o ácido 2-aminobenzoico (AAB), devido ser produto da reação do índigo e ozônio. Foi realizada a construção de curvas analíticas através da técnica de cronoamperometria com célula de injeção em batelada (BIA), para detecção do AAB utilizando NTC e AP/NTC, com R^2 de 0,9948/0,9849, limites de detecção (LD) de 0,13/2,87, limites de quantificação (LQ) de 0,42/9,56 e valores de reprodutibilidade ($n = 5$) de 14,61% e 10,00% respectivamente.

Palavras-chave: Ozônio, BIA, Amperometria, Nanocompósitos.

Introdução

O ozônio é um forte agente oxidante amplamente aplicado na indústria alimentícia, médica e no tratamento de efluentes. Apesar de sua utilidade, é também um poluente atmosférico secundário com impactos à saúde e ao meio ambiente, o que torna sua quantificação precisa essencial para monitoramento ambiental e eficiência dos processos industriais (1). Sensores eletroquímicos baseados em materiais nanoestruturados têm ganhado destaque como alternativas para dadas aplicações. No método de detecção indireta do ozônio, o ácido 2-aminobenzoico (AAB) surge como produto da reação do ozônio com o reagente índigo, sendo utilizado como analito indicativo (2). Dos materiais nanoestruturados, um forte candidato é o azul da Prússia (AP) que se destaca por sua seletividade e sensibilidade frente a diferentes oxidantes, principalmente quando combinado a nanotubos de carbono (NTC), que ampliam a estabilidade eletroquímica e a faixa de operação em pH, conferindo um ganho de comportamento sinérgico de ambos os materiais (3).

Dessa forma, sua detecção e quantificação confiável tornam-se fundamentais para determinar a presença e concentração de O_3 em diferentes matrizes. Eletrodos modificados com azul da Prússia e nanotubos de carbono, se mostraram para bons candidatos para a problemática em questão.

Este estudo foi conduzido em duas etapas principais:

Na primeira etapa, os eletrodos modificados foram preparados por método interfacial líquido-líquido (água-tolueno). A fase aquosa foi composta por soluções separadas de sulfato ferroso/citrato de sódio ($FeSO_4/Na_3C_6H_5O_7$) e ferricianeto de potássio ($K_3[Fe(CN)_6]$). A fase orgânica consiste em nanotubos de carbono dispersos em tolueno. Ambas as fases foram mantidas sob agitação constante por 24 horas, com adição controlada de HNO_3 durante as primeiras 4 horas. O filme formado é depositado sobre eletrodos de óxido de índio dopado com estanho (ITO).

Após secos os filmes passam por uma etapa de secagem em estufa por 2 horas a $120^\circ C$ para pôr fim, serem submetidos aos testes eletroquímicos, em um sistema de 3 eletrodos tendo $Ag/AgCl_{(sat)}$ como eletrodo de referência. A detecção do analito pela técnica de cronoamperometria, foi realizada sob o uso de uma célula BIA, nas condições de tampão BR $0,05 mol L^{-1}$ e KCl $0,04 mol L^{-1}$, já com parâmetros da pipeta eletrônica otimizados, sento velocidade de injeção de $370 \mu mol L^{-1} s^{-1}$ e volume de $100 \mu L$.

Resultados e Discussão

A figura 1 apresenta resultado de espectroscopia Raman, utilizada para caracterização dos materiais aplicados no dado trabalho.

Experimental

A Figura 1 enuncia as bandas características dos materiais de carbono — D, G e 2D — juntamente com os modos vibracionais do azul da Prússia (AP). A banda D, em 1330 cm^{-1} , está associada a defeitos estruturais; a banda G, em 1610 cm^{-1} , refere-se às ligações sp^2 presentes na estrutura do carbono; e a banda 2D, em 2654 cm^{-1} , está relacionada à presença de múltiplas camadas nos materiais derivados do grafeno. No caso do azul da Prússia, observam-se bandas correspondentes ao estiramento do grupo $\text{C}\equiv\text{N}$ em 2155 cm^{-1} , além de bandas atribuídas às ligações $\text{Fe}-\text{C}$ e $\text{Fe}-\text{C}-\text{N}$ em 534 e 275 cm^{-1} , respectivamente. Comprovando que o método interfacial foi eficiente para obtenção do nanocompósito.

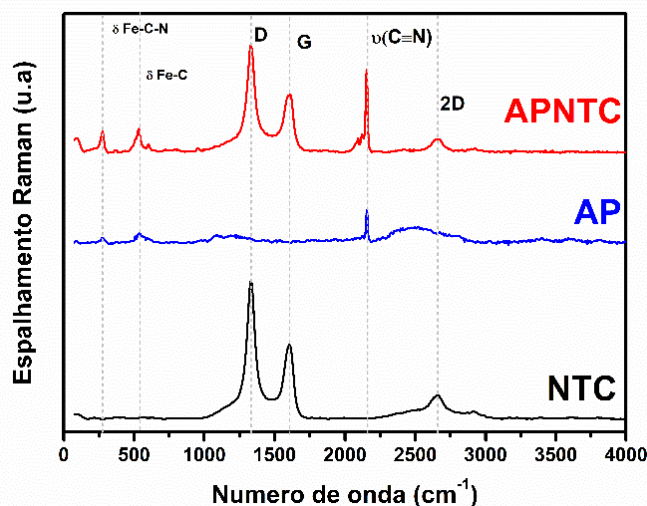


Figura 1. Espectroscopia Raman nos filmes de controle e compósito.

A Figura 2 exibe imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes nanocompósitos de azul da Prússia com nanotubos de carbono (AP/NTC), que nota-se a presença de aglomerados de AP envoltos em estruturas de NTC, mostrando que os materiais de carbono favorecem a nucleação, controle de tamanho e morfologia das partículas de AP.

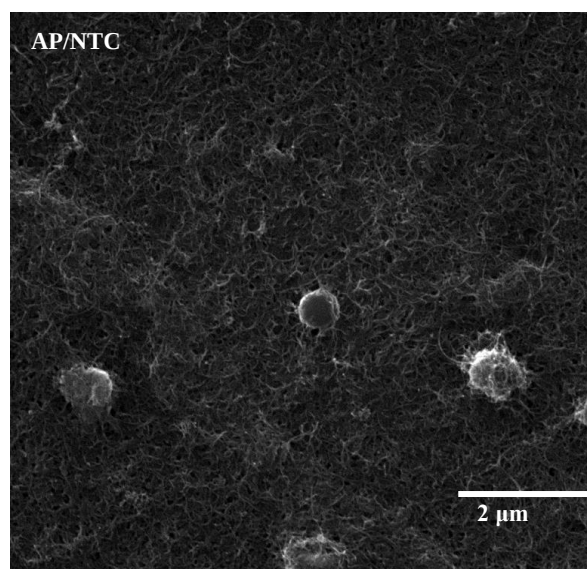


Figura 2. Microscopia eletrônica de varredura do nanocompósito.

Tanto o filme de controle de NTC e o compósito de AP/NTC apresentaram sensibilidade ao ácido 2-aminobenzóico (AAB), sendo assim, foi realizada medidas de cronoamperometria no potencial de $1,05\text{V}$, potencial ótimo para detecção já avaliado pelo teste de hidrodinâmico. As curvas da figura 3 e 4 foram determinadas variando as concentrações de AAB de forma ascendente e descendente, a fim da determinação de uma faixa de trabalho para ambos os filmes e seus valores de sensibilidade, conforme é demonstrado pela Tabela 1.

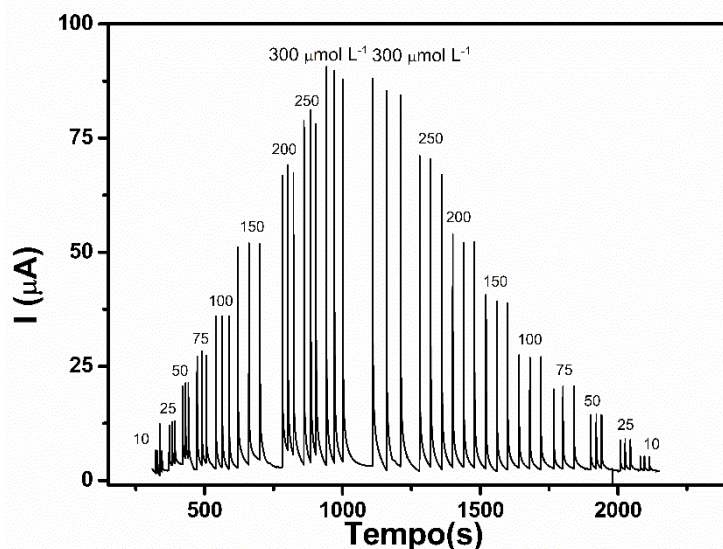


Figura 3. Amperograma AP/NTC $10\mu\text{mol L}^{-1}$ - $300\mu\text{mol L}^{-1}$.

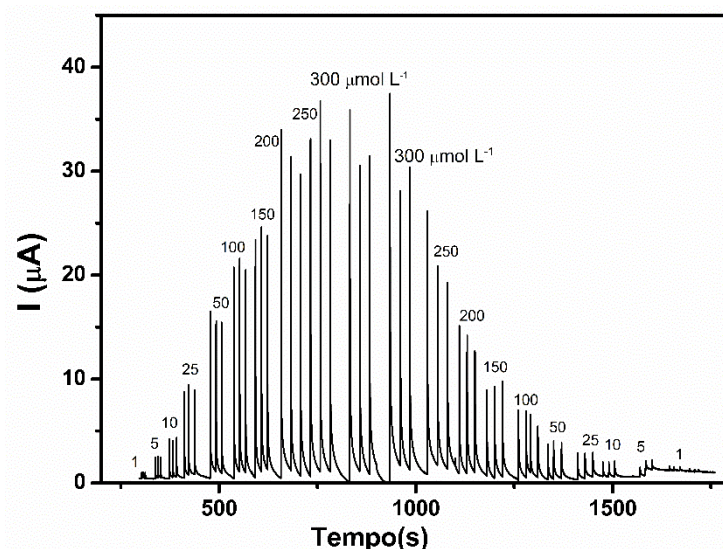


Figura 4. Amperograma NTC $1\mu\text{mol L}^{-1}$ - $250\mu\text{mol L}^{-1}$.

Tabela 1. Parâmetros determinados a partir das curvas analíticas

Eletrodo	Sensibilidade ($\mu\text{A}/\mu\text{mol L}^{-1}$)	LQ ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LD ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	LR ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	R^2
NTC	2,21 ^b	0,42	0,13	1-150	0,9849
	3,00 ^c				
AP/NTC	3,09 ^b	9,56	2,87	10-300	0,9948
	2,38 ^c				

b-ascendente, c-descendente;

LQ-limite de quantificação, LD-limite de detecção, FL-Faixa linear

Conclusões

Os eletrodos modificados com AP/NTC e NTC mostraram-se promissores como sensores eletroquímicos para detecção em baixas concentrações, apresentando coeficientes de correlação (R^2) próximos de 1. Os testes de reprodutibilidade ($n = 5$) e repetibilidade ($n = 10$) indicaram desvios padrão relativos de 14,61% e 3,35% para o eletrodo controle (NTC), e de 10,00% e 5,61% para o nanocompósito AP/NTC, respectivamente.

Agradecimentos

Agradeço a FAPEMIG, ao NANOSSOL, a faculdade de Engenharia Química (FEQUFU) e ao Instituto de Química (IQUFU)

Referências

- [1] KNAKE, R.; HAUSER, P. C. *Analytica Chimica Acta*, 459, 2002, 199207.
- [2] CESARINO, I.; et al. *Electroanalysis*, 23, 2011, 1512–1517.
- [3] SILVA, S. C. et al. *Materials Chemistry and Physics*. 250, 2020, 123011.