

Desenvolvimento de sensor eletroquímico para determinação de 4-nitrofenol a base de nanopartículas de ouro adsorvido sobre material híbrido orgânico-inorgânico

Icaro Simon, Michael R. Nunes, Jacqueline Arguello, Edilson V. Benvenuti, Silvio L. P. Días

Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS- Brasil

Introdução

A busca por métodos analíticos ambientalmente amigáveis e menos dispendiosos vem ganhando importância na atualidade, com destaque para os métodos eletroanalíticos, onde novos materiais tem sido desenvolvidos e aplicados na preparação de eletrodos, melhorando a seletividade e a sensibilidade da análise eletroquímica.

Nesse trabalho, a influência eletrocatalítica de nanopartículas de ouro (AuNPs) formadas na superfície do material híbrido 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano (IPS) foi estudada na determinação de 4-nitrofenol, importante contaminante ambiental oriundo da degradação biológica de defensivos agrícolas.

Experimental

$AuCl_4^-$ foi adsorvido na superfície do IPS e posteriormente reduzido quimicamente com citrato de sódio e com borohidreto de sódio, a fim de obter-se AuNPs de diferentes tamanhos. Os materiais nanoestruturados resultantes foram caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato IviumStat utilizando-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, fio de platina como contra-eletrodo e eletrodos de pasta de carbono modificados (CPEs) com os materiais como eletrodos de trabalho.

A redução eletroquímica de 4-nitrofenol foi estudada em meio aquoso através de voltametria cíclica e de pulso diferencial, em solução tampão Britton-Robinson $0,1 \text{ mol l}^{-1}$, pH= 5.

Conclusões

O material 3-(1-imidazolil)propilsilsesquioxano demonstrou ser um suporte adequado para imobilização de AuNPs. A atividade catalítica das nanopartículas na eletroredução de 4-nitrofenol foi melhor evidenciada para AuNPs de diâmetros maiores, obtidas pela redução com citrato de sódio.

Resultados

As imagens de TEM (Fig. 1) indicam que AuNPs entre 30 e 50 nm foram formadas através da redução com citrato e entre 10 e 20 nm pela redução com borohidreto.

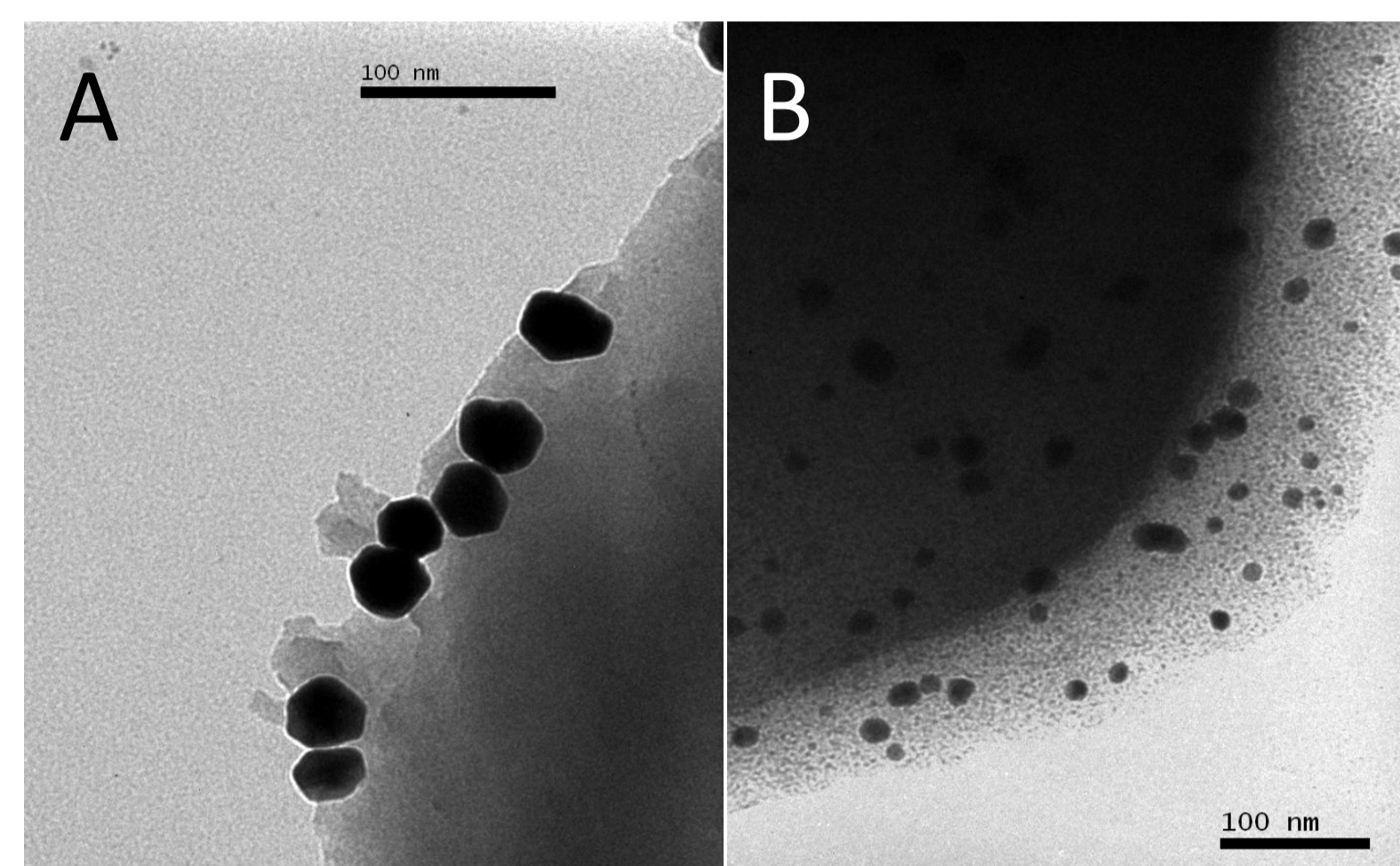


Figura 1. Imagens de microscopia eletrônica de transmissão das AuNPs imobilizadas sobre IPS, (A) AuNPs reduzidas com citrato e (B) AuNPs reduzidas com borohidreto.

Na redução de 4-nitrofenol (Fig. 2) o eletrodo CPE/IPS-AuNPs reduzidas com citrato apresentou um deslocamento de potencial de aproximadamente 60mV, além de considerável incremento da corrente.

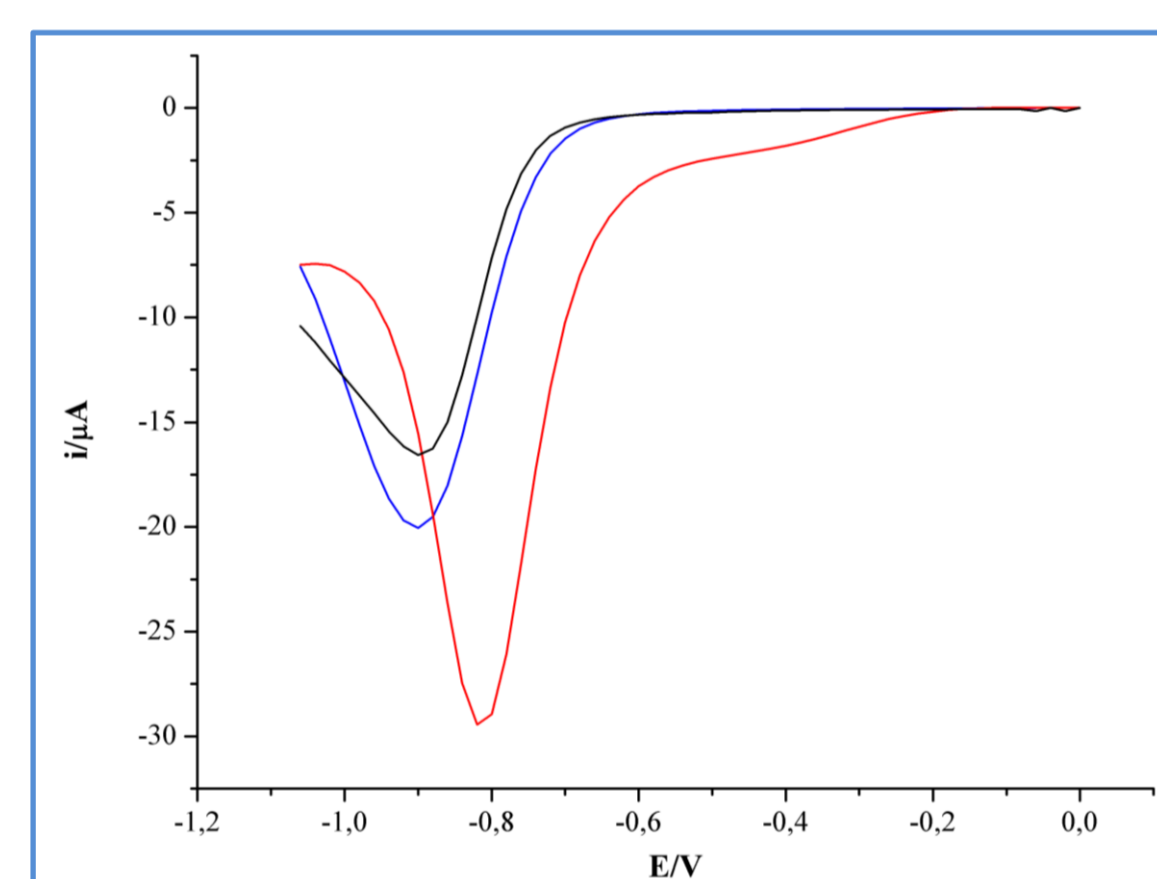


Figura 2. Voltamogramas de pulso diferencial para redução de 4-nitrofenol em CPE sem modificação (----) e CPE/IPS-AuNPs reduzidas com borohidreto (----) e com citrato (----).

Curvas de calibração foram construídas a partir dos dados dos voltamogramas de pulso diferencial obtidos a diferentes concentrações de 4-nitrofenol (Fig. 3). Os parâmetros analíticos obtidos encontram-se na tabela 1.

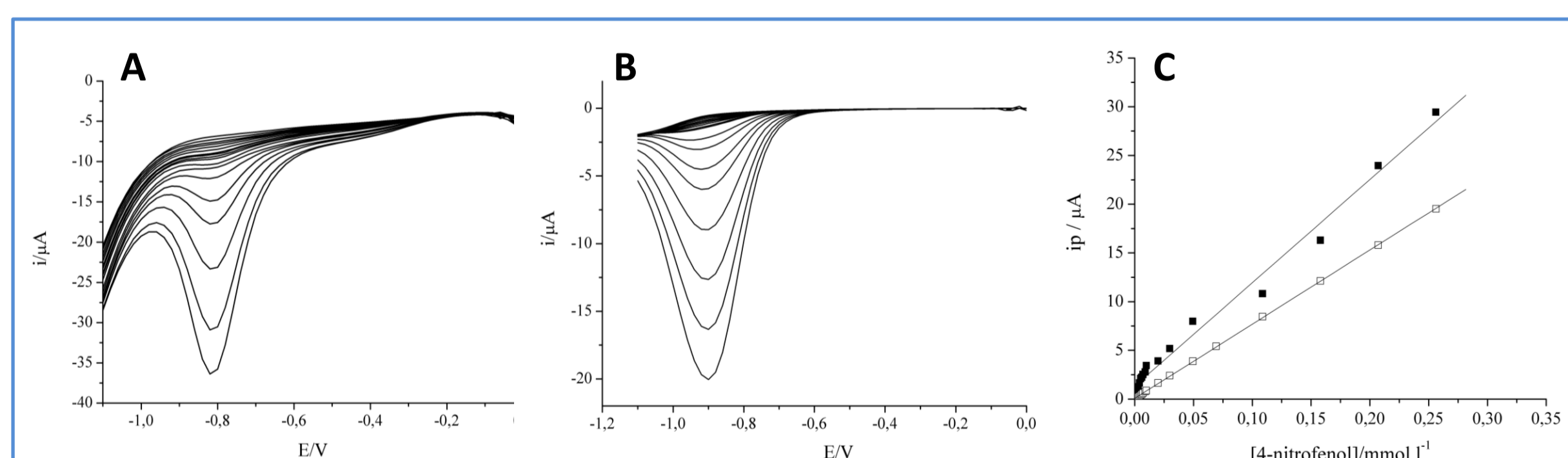


Figura 3. Voltamogramas de pulso diferencial a diferentes concentrações de 4-nitrofenol em CPE/IPS-AuNPs reduzidas com citrato (A) e borohidreto (B) e curvas de calibração obtidas (C) para os eletrodos modificados com citrato (■) e com borohidreto (□).

Tabela 1. Parâmetros analíticos obtidos pelos eletrodos na redução do 4-nitrofenol

Agente redutor	Faixa linear (mol l^{-1})	Regressão linear	Limite de detecção ($\mu\text{mol l}^{-1}$)	Sensibilidade (A/mol l^{-1})
Citrato	$1,2 \times 10^{-6} - 2,6 \times 10^{-4}$	0,9936	1,0	0,106
Borohidreto	$2,0 \times 10^{-6} - 2,6 \times 10^{-4}$	0,9999	1,5	0,076