

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS - FACET
CURSO DE QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR POTENCIOMÉTRICO À
BASE DE NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS COM H₂TSP PARA
A DETERMINAÇÃO DE COBRE.**

Dilton Martins Pimentel

Diamantina
2011

Ficha Catalográfica - Serviço de Bibliotecas/UFVJM
Bibliotecário Rodrigo Martins Cruz
CRB6-2886

P644d Pimentel, Dilton Martins.
Desenvolvimento de sensor potenciométrico à base de nanotubos de carbono modificados com H₂TSPP para determinação de cobre / Dilton Martins Pimentel. – Diamantina: UFVJM, 2011.
46 f.

Orientador: Prof.^a Dra. Rita de Cássia Silva Luz.

Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Química) - Faculdade de Ciências Exatas, Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri.

1. Sensor. 2. Cobre. 3. H₂TSPP. I. Título.

CDD 542.8

UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS - FACET

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR POTENCIOMÉTRICO À BASE DE
NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS COM H₂TSP PARA A
DETERMINAÇÃO DE COBRE.**

Dilton Martins Pimentel

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia Silva Luz**

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado ao Curso de
Química Licenciatura da Universidade
Federal dos Vales do Jequitinhonha e
Mucuri, como parte dos requisitos
exigidos para a conclusão do curso.

Diamantina

2011

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR POTENCIOMÉTRICO À BASE DE
NANOTUBOS DE CARBONO MODIFICADOS COM H₂TSP PARA A
DETERMINAÇÃO DE COBRE.**

Dilton Martins Pimentel

Orientadora:

Prof^a. Dr^a. Rita de Cássia Silva Luz

Trabalho de Conclusão de
Curso apresentado ao Curso de
Química Licenciatura, como parte dos
requisitos exigidos para a conclusão do
curso.

APROVADO em 13/08/2011

Prof^aDr^a Rita de Cássia Luz - UFVJM

Prof^a Dr^a Débora Vilela Franco - UFVJM

Prof. Dr. Flávio Santos Damos – UFVJM

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus pela oportunidade de aprendizagem e por chegar à conclusão de mais uma etapa em minha vida.

A minha orientadora Prof^a Dr^a Rita de Cássia Silva Luz pela orientação, compreensão e apoio durante toda a formulação e desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de laboratório Saimon e Fernando pela ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os colegas do bloco de pesquisa pelo apoio e momentos de descontração, em especial Ana, Josana, Dani, Teles, Daia, Flavinha e Vanessa.

Aos alunos do grupo PET – Química, pela receptividade.

Aos meus pais, Nery e Zilda, ao meu cunhado Luciano e a meus irmãos Delton e Danúbia pelo apoio e confiança.

A todos meus amigos, colegas de curso, que se tornaram também parte de minha família (Bel, Cátia, Alyson, Tatinha, Alemão, Alex Guará, Alex, Celina, Marcela, Neiviane, Isabela, Jussara, Gabi e Laisão, dentre outros). Como disse um sábio homem:

“Durante a nossa vida:

Conhecemos pessoas que vem e que ficam,

Outras que, vem e passam.

Existem ainda aquelas que, vem, ficam e depois de algum tempo se vão.

Mas existem aquelas que vem e se vão com uma enorme vontade de ficar...”

(Charles Chaplin)

Agradeço a Deus por ter colocado cada um de vocês em meu caminho e, que mesmo que nos separemos continue em cada um esta vontade de ficar.

A todos que contribuíram de alguma forma para a concretização deste trabalho.

Obrigado!

“Não confunda derrotas com fracasso nem vitórias com sucesso. Na vida de um campeão sempre haverá algumas derrotas, assim como na vida de um perdedor sempre haverá vitórias. A diferença é que, enquanto os campeões crescem nas derrotas, os perdedores se acomodam nas vitórias.”

Roberto Shinyashiki

RESUMO

Título: Desenvolvimento de um sensor potenciométrico à base de nanotubos de carbono modificados com H₂TSPP para a determinação de cobre.

O presente trabalho propõe o desenvolvimento de um sensor para a determinação potenciométrica de cobre utilizando-se a potenciometria de redissolução química empregando um eletrodo de grafite pirolítico de plano basal modificado com 5, 10, 15, 20 -Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirina) (H₂TSPP) adsorvido sobre Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NCPM). Os parâmetros que influenciam a resposta do eletrodo, tais como as quantidades de NCPM e de H₂TSPP, pH, concentração da solução tampão, tempo de deposição e potencial aplicados foram investigados em busca de uma maior sensibilidade para o sistema desenvolvido. Sob condições experimentais e operacionais otimizadas, o sensor desenvolvido proporcionou resposta linear no intervalo de 79,4 a 347,5 nmol L⁻¹ (R = 0,99978) e um limite de detecção de 53,21 nmol L⁻¹, apresentando-se como um dispositivo de potencial aplicação para a determinação de cobre em diferentes materiais.

Palavras-chave: Cobre; Sensor; Tetrasulfonato fenilporfirina; Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas.

ABSTRACT

Title: Development of a potentiometric sensor to the base of carbon nanotubes modified with H₂TSPP for the determination of copper.

This paper shows the development of a sensor for potentiometric determination of copper using a Potentiometric Stripping Analysis of using a pyrolytic graphite electrode modified basal plane with 4 - [10,15,20 – tris (4-sulfophenyl) - 21, 22 -dihydroporphyrin-5-yl] benzenesulfonic acid (H₂TSPP) adsorbed on carbon nanotube multi-wall (MWCNT). The parameters that influence the response of the electrode, such as the quantities of MWCNT and H₂TSPP, pH, buffer concentration, deposition time and applied potential were investigated in search of a greater sensitivity to the developed system. Under optimized experimental and operational conditions, the developed sensor in the provided linear response range from 79.4 to 347.5 nmol L⁻¹ (R = 0.99978) and a detection limit of 53.21 nmol L⁻¹, presenting device as a potential application for the determination of copper in different materials.

Keywords: Copper; Sensor; 4 - [10,15,20 - tris (4-sulfophenyl) - 21, 22 - dihydroporphyrin-5-yl] benzenesulfonic acid; nanotube multi-wall carbon

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. REFERENCIAL TEÓRICO	3
2.1 O cobre.....	3
2.1.1 Ocorrências no ambiente, organismo humano e enfermidades relacionadas.....	3
2.1.1 Eletrodos Quimicamente Modificados e Nanotubos de Carbono	6
2.2 Compostos Porfirínicos	8
2.3 Métodos Eletroanalíticos empregados na determinação de cobre	11
2.3.1 Potenciometria de redissolução química	12
3. OBJETIVO.....	14
3.1 Objetivo Geral	14
3.2 Objetivos Específicos	14
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1 Equipamentos, materiais e reagentes.	15
4.2 Estudo do Comportamento eletroquímico do eletrodo GPPB/NCPM/H ₂ TSPP e do eletrodo GPPB não modificado por Voltametria de Pulso Diferencial.	16
4.3 Otimização da modificação do eletrodo e parâmetros experimentais	17
4.3.1 Estudo da influência da concentração de NCPM no processo de modificação do eletrodo GPPB/NCPM/H ₂ TSPP por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).	17
4.3.2 Estudo da influência da concentração de H ₂ TSPP no processo de modificação do eletrodo GPPB/NCPM/H ₂ TSPP por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).	17
4.3.3 Estudo da influência do pH da solução tampão na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).	18
4.3.4 Estudo da influência da concentração da solução tampão na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).	18
4.4 Otimização dos parâmetros operacionais	18
4.4.1 Estudo da influência do potencial de deposição na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).	18
4.4.2 Estudo da influência do tempo de deposição na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).	19
4.5 Construção da curva analítica.	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	20

5.1 Estudos do Comportamento eletroquímico do eletrodo GPPB/NCPM/H ₂ TSP e do eletrodo GPPB não modificado por Voltametria de Pulso Diferencial.	20
5.2 Otimização dos parâmetros experimentais.	21
5.2.1 Estudo da influência da concentração de NCPM no processo de modificação do eletrodo GPPB/NCPM/H ₂ TSP por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).	21
5.2.2 Estudo da influência da concentração de H ₂ TSP no processo de modificação do eletrodo GPPB/NCPM/H ₂ TSP por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).	22
5.2.3 Estudo da influência do pH e da concentração da solução tampão na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).	23
5.3 Otimização da modificação do eletrodo e parâmetros operacionais.	24
5.4 Construção da curva analítica e determinação do limite de detecção.	26
6 – CONCLUSÃO.	29
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	30

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafite (FILHO e FAGAN, 2007).	7
Figura 2 - Tetrafenilporfirina (H ₂ TPP).	9
Figura 3 - Estrutura da 5, 10, 15, 20 -Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirina).	10
Figura 4 - Balança analítica modelo AY220 (Shimadzu).	15
Figura 5 - Potenciostato/galvanostatoAutolab PGSTAT 128 N (Eco Chemie)..	15
Figura 6 - (a) Eletrodo de Grafite Pirofítico de Plano Basal (GPPB); (b) Eletrodo de Referência de Ag/AgCl e (C) Eletrodo Auxiliar.	16
Figura 7 - Voltamogramas de pulso diferencial referentes ao eletrodo GPPB não modificado na ausência (1) e presença (2) de cobre e voltamogramas de pulso diferencial referentes ao eletrodo GPPB/NCPM/H ₂ TSP na ausência (3) e presença (4) de cobre. [Cobre] = 0,1 mmol L ⁻¹ . Eletrólito: 0,1 mol L ⁻¹ de tampão fosfato (pH 7,0). Velocidade de varredura = 20 mV s ⁻¹ . Amplitude de pulso = 20 mV.....	20
Figura 8 - Influência da concentração de NCPM na resposta obtida por Potenciometria de Redissolução Química. [Cu ²⁺] = 0,1 mmol L ⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7,0. [H ₂ TSP] = 2,0 mg mL ⁻¹	21
Figura 9 - Influência da concentração de ionóforo na resposta obtida por Potenciometria de Redissolução Química. [NTCPM] = 3,0 mg L ⁻¹ . [Cu ²⁺] = 0,1 mmol L ⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 mol L ⁻¹ , pH 7,0.....	22
Figura 10 - Influência do pH da solução tampão na resposta do sensor potenciométrico. [Cu ²⁺] = 0,1 mmol L ⁻¹ . [NTCPM] = 3,0 mg L ⁻¹ ; [H ₂ TSP] = 2,0 mg mL ⁻¹	23
Figura 11 - Influência da concentração da solução tampão fosfato (pH 7,0) na resposta obtida por Potenciometria de Redissolução Química.	24
Figura 12 - Influência do potencial de deposição na resposta do sensor potenciométrico. [Cu ²⁺] = 0,1 mmol L ⁻¹ . [NTCPM] =3,0 mg L ⁻¹ ; [H ₂ TSP] = 2,0 mg mL ⁻¹	25
Figura 13 - Influência do tempo de deposição na resposta do sensor potenciométrico. [Cu ²⁺] = 0,1 mmol L ⁻¹ . [NTCPM] = 3,0 mg L ⁻¹ ; [H ₂ TSP] = 2,0	

mg mL ⁻¹	26
Figura 14 - Curva analítica	27
Figura 15 - Determinação do limite de detecção a partir do método Ponto de Cruz.....	28

LISTA DE SIGLAS

CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

DMSO - Dimetilsulfóxido

EQM - Eletrodo Quimicamente Modificado

GPPB - Eletrodo De Grafite Pirolítico de Plano Basal

GPPB/NCPM/H₂TSPP - Eletrodo de Grafite Pirolítico de Plano Basal modificado com 5, 10, 15, 20 -Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirina) adsorvido sobre Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

H₂TPP - 5, 10, 15, 20 -Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirina)

H₂TSPP - Tetrasulfonato fenilporfirina

I_{pc} - corrente de pico anódica

NC - Nanotubos de Carbono

NCPM - Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas

NCPS - Nanotubos de Carbono de Paredes Simples

PRQ - Potenciometria de Redissolução Química

1. INTRODUÇÃO

O íon cobre participa diretamente de vários processos biológicos, tais como respiração, transporte de ferro, proteção ao estresse oxidativo, produção de hormônio peptídeo, crescimento das células sanguíneas, etc. No entanto, o cobre também está envolvido com reações redox que geram o radical hidroxila, responsável por danos irreparáveis aos lipídios, às proteínas e ao DNA. Conseqüentemente a determinação desse íon em diversas matrizes, bem como o seu controle ambiental são procedimentos de extrema importância (HALLIWELL, et al., 1985).

São diversos os métodos de identificação de cobre, sendo a espectrofotometria ainda o mais utilizado para identificação deste metal em vários tipos de matrizes como sangue, urina, tecido e água, obtendo limites de detecção da ordem de 10^{-6} mol L⁻¹ (PEDROZO, 2001).

Dentre as técnicas utilizadas para a determinação de cobre em diferentes matrizes, merecem destaque os métodos eletroanalíticos que vêm conseguindo limites de detecção ainda mais baixos que vão de 10^{-6} mol L⁻¹ até 10^{-8} mol L⁻¹ quando empregados eletrodos potenciométricos (LIMA, 2010).

Essas técnicas compreendem um conjunto de métodos analíticos quantitativos baseados nas propriedades elétricas do analito (SKOOG, et al., 2008). A crescente elaboração de metodologias eletroanalíticas para o monitoramento de espécies de interesse ambiental ou biológico está diretamente relacionada com a simplicidade, sensibilidade e custo de análise quando comparada com outros métodos analíticos como a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).

Neste sentido, pode-se destacar a Potenciometria de Redissolução Química (PRQ), por possibilitar análises a níveis de traços, além de proporcionar alta sensibilidade, seletividade, simplicidade e baixo custo das análises (COBELO, et al., 2004).

Neste contexto, o presente trabalho descreve o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para a quantificação de íons cobre utilizando um Eletrodo de Grafite Pirolítico de Plano Basal (GPPB) modificado com o ionóforo 5, 10, 15, 20 - Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirina) (H₂TSPP), adsorvido sobre

Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NCPM), o qual foi denominado GPPB/NCPM/H₂TSP, por Potenciometria de Redissolução Química.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 O cobre

2.1.1 Ocorrências no ambiente, organismo humano e enfermidades relacionadas.

O cobre (Cu) é o primeiro elemento do grupo IB da Tabela Periódica e é um metal de cor marrom-avermelhado. É classificado como metal nobre, assim como o ouro e a prata e apresenta quatro estados de oxidação distintos: cobre metálico (Cu⁰), íon cuproso (Cu⁺), íon cúprico (Cu²⁺) e íon trivalente (Cu³⁺). O íon cúprico é o que ocorre mais frequentemente nos compostos de cobre. Este íon prevalece no meio ambiente e é o mais tóxico dentre os três para os organismos vivos (SANTOS, 2009).

Os isótopos naturais do cobre são o ⁶³Cu e o ⁶⁵Cu que representam 69,17% e 30,83% de sua abundância isotópica, respectivamente. As propriedades mais relevantes deste metal são a elevada condutividade térmica e elétrica, alta resistência à corrosão, capacidade de se amalgamar e maleabilidade, podendo ser encontrado em vários sais minerais e compostos orgânicos, apresentando-se tanto na forma elementar como metálica (WHO, 1998; BARCELOUX, 1999).

Sua espécie metálica é bastante estável em ambientes secos; quando exposta à umidade do ar, este reage lentamente formando um filme esverdeado e amorfo de hidroxicarbonatos e hidroxissulfatos sobre a superfície do metal, fazendo que esteja protegido contra uma oxidação posterior. Esta forma apresenta baixa solubilidade em soluções salinas e em água; é solúvel em soluções de hidróxido de amônio, de carbonato de sódio e de cianeto na presença de oxigênio. Ainda é solúvel em soluções ácidas na presença de agentes oxidantes (PEDROZO, 2001).

Há muitas moléculas biológicas importantes que dependem da existência dos íons cobre na ingestão diária média de cobre varia de 0,9 a 2,2 mg por dia (LINDER e HAZEGH - AZAM, 1996). No organismo, os íons Cu²⁺ ligam-se principalmente na forma de enzimas e metaloproteínas (LEE, 1996).

As principais fontes naturais de cobre são erupções vulcânicas, dispersão na forma de poeira através dos ventos e vegetais em decomposição. O metal é encontrado em carnes, frutos do mar, em muitos vegetais, cereais e nozes (WHO, 1998).

O cobre é essencial à vida humana, apesar de ser tóxico em quantidades maiores pela interferência nas atividades catalíticas normais de algumas enzimas. (SANTOS, 2009).

O cobre é essencial às plantas e animais e pode se transformar em um problema devido a sua capacidade de bioacumulação. Devido a essa característica e capacidade de gerar possíveis reações tóxicas, o cobre é considerado um metal pesado (COZZOLINO, 2007).

A toxicidade do cobre está relacionada com sua capacidade de adicionar-se a enzimas cuja atividade depende de grupamentos amina e sulfidrina. Além disso, os ácidos nucléicos podem ser alvos da toxicidade do cobre (BARCELOUX, 1999)

O cobre encontra-se distribuído em praticamente todo o organismo humano em diferentes concentrações, sendo a sua participação como co-fator ou por formar parte da sua estrutura de múltiplos sistemas enzimáticos como cupro-enzimas uma de suas principais atividades biológicas. Além disso, o cobre atua como um importante elemento nos mecanismos de regulação da expressão genética, uma vez que sua entrada no núcleo celular permite a ligação com algumas proteínas, modificando a estrutura da proteína, que então reage com os genes reguladores (SANTOS, 2009).

Este metal é considerado um micronutriente necessário para o crescimento, metabolismo da glicose e colesterol, contratilidade miocárdica e desenvolvimento cerebral, mecanismos imunológicos de defesa, maturação das células brancas e vermelhas e resistência óssea (COZZOLINO, 2007).

O cobre assimilado no organismo é, então, distribuído para os tecidos, soro, glóbulos e fígado. Esse processo é chamado de fluxo normal de cobre. Pequenas mudanças podem ser desprezíveis e não levam a maiores complicações. Todavia, grandes distúrbios e até doenças podem ser

decorrentes tanto do excesso como também da falta de cobre (hiper e hipocupremia, respectivamente) no organismo (SANTOS, 2009).

O conteúdo total do elemento no organismo de um adulto saudável varia 100 a 150 mg, a maior parte encontram-se no fígado, que junto com os músculos e ossos contém de 50 a 75% do total do cobre corpóreo (SANTOS, 2009; LEE, 1996).

No que diz respeito às enfermidades proporcionadas pelo cobre cita-se a degeneração hepatolenticular, conhecida como doença de Wilson é a mais conhecida enfermidade decorrente de distúrbios do metabolismo de cobre. O cobre absorvido em excesso pelo homem deposita-se no cérebro, ossos, pâncreas, miocárdio e fígado. Esta enfermidade é causada pelo acúmulo de cobre nos tecidos, que é um transtorno congênito transmitido por herança autossômica recessiva, associada a uma anomalia no transporte de cobre, provocando um acúmulo patológico, principalmente no fígado e cérebro.

Os sintomas mais frequentes são: peso do lado direito do corpo devido a dilatação da cápsula do fígado, dores a correr ou andar devido a alterações musculares, mudança da cor da pele para amarelo devido a alterações das funções bioquímicas do fígado, tremores fortes nos dedos devido a alterações nervosas e precipitação do metal nas córneas (BRITO, et al., 2005)

Casos de hipocupremias podem ocorrer na infância. As crianças que param de crescer, apresentando sintomas neurológicos e de hemoglobina baixa, são exemplos. Não se trata de uma enfermidade grave e sim de uma síndrome decorrente da falta de cobre não assimilado pelo organismo em crescimento, isto é, o organismo não assimila o cobre proveniente dos alimentos, excretando-o diretamente (KAYSER, 1995).

A ingestão em excesso de íons cobre pode ser considerada como um fator de risco na epilepsia, no melanoma e na artrite reumatoide. As três enfermidades apresentam em comum o fato de provocarem alterações generalizadas e aumentarem a concentração de cobre no plasma sanguíneo, podendo ser consideradas como casos de hipercupremia. O cobre está associado a doenças neuro-degenerativas, como esclerose e as doenças de Menkes e de Alzheimer (BRITO, et al., 2005; KAYSER, 1995).

Pelo exposto, é de suma importância o desenvolvimento de novos métodos analíticos para a determinação de cobre. Dentre os vários métodos empregados com esse propósito destaca-se o uso de eletrodos modificados à base de nanotubos de carbono.

2.1.1 Eletrodos Quimicamente Modificados e Nanotubos de Carbono

Com a crescente necessidade de identificação e quantificação de analitos de forma rápida, seletiva e em quantidades de amostras muito pequenas, foram desenvolvidos eletrodos quimicamente modificados (EQM). Este termo foi utilizado para designar eletrodos que possuem espécies quimicamente ativas como resultado da imobilização de um agente modificador sobre a superfície de um eletrodo base com objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução (VENDRAME, 2004).

Um maior controle de características do eletrodo e reatividade é alcançado através destas modificações quando comparados a eletrodos convencionais, possibilitando desenvolver eletrodos para vários propósitos e aplicações.

Eletrodos modificados originam frequentemente sinais de corrente mais elevados do que sem os modificadores. Normalmente a camada de modificador é eletroativa, funcionando como mediador entre a solução e o eletrodo-substrato na transferência de elétrons (VENDRAME, 2004).

A primeira indicação da utilidade analítica de EQMs aconteceu quando Lane e Hubbard adsorveram na superfície de eletrodos de platina varias olefinas funcionalizadas a fim de explorar a propensão de hidrocarbonetos de cadeia saturada quimiosorverem-se sobre este metal. Tal fato demonstrou a capacidade de um grupo imobilizado complexar um íon metálico, assim como a possibilidade de se direcionar a coordenação através da escolha do potencial aplicado (STRADIOTTO, et al., 2003).

Atualmente, com a aplicação de novos métodos eletroanalíticos e de novos materiais de sensores, têm sido desenvolvidos vários trabalhos de investigação tanto do material do suporte como do agente modificador, sendo a

escolha do material um aspecto de extrema relevância na construção de um EQM (VENDRAME, 2004).

O substrato deve apresentar características apropriadas eletroquimicamente e ser adequado para o método de imobilização escolhido. Entre os materiais convencionais destacam-se o ouro, platina, carbono vítreo, filme de mercúrio, passa de carbono, material plástico condutor e vidros condutores (VENDRAME, 2004).

No campo dos eletrodos quimicamente modificados, os nanotubos de carbono (Figura 1) tem despertado grande atenção dos pesquisadores principalmente no que diz respeito ao desenvolvimento de sensores químicos.

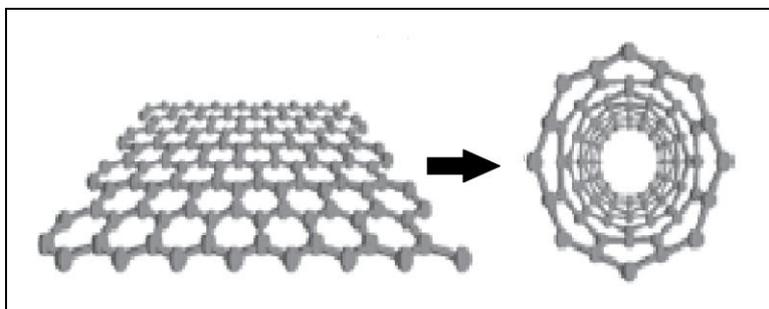


Figura 1 - Diagrama ilustrando como um nanotubo de carbono é formado a partir da folha de grafite (FILHO e FAGAN, 2007).

Esses materiais foram sintetizados pela primeira vez em 1991 usando o processo de pirólise de grafite em plasma sob atmosfera controlada de hélio (IJIMA, 1991). Pode-se dizer que a descoberta de Iijima, em conjunto com os fullerenos (KROTO, et al., 1985) abriu uma nova fronteira na química e na física do carbono.

Nesse sentido, uma grande variedade de aplicações deste tipo de nanoestrutura, assim como a necessidade de controlar a morfologia apropriada para sua utilização, faz da pesquisa nesta área do conhecimento um trabalho de característica eminentemente multidisciplinar, envolvendo fatores que definem o sucesso de suas aplicações, tais como rota de síntese, processamento em formas variadas, bem como a sua qualidade e aplicação (LEITE, 2011). Os nanotubos têm sido aplicados na indústria nos mais diversos ramos, como na obtenção de compósitos condutores ou de alta resistência

mecânica, dispositivos para armazenamento e conversão de energia, produção de sensores e semicondutores de escala manométrica.

De acordo com a estrutura dos NC, estes podem se dividir em duas classes: Nanotubos de Carbono de Parede Única ou Simples (NCPS) e Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas (NPCM).

Os NCPS são constituídos de uma única parede cilíndrica de grafeno cujo diâmetro interno varia, entre 1 e 2 nm. Já os NPCM são constituídos de vários cilindros concêntricos de grafeno cujo diâmetro interno varia entre 2 e 50 nm, espaçados de 0,34 a 0,36 nm um do outro, com diâmetro da ordem de poucos nanômetros e comprimento da ordem de microns (LEITE, 2011).

Cilindros de carbono podem ser encontrados com extremidades fechadas ou abertas, tornando-os altamente atrativos para o desenvolvimento de sensores químicos (IJIMA, 1991).

Neste composto, o interesse nas singulares propriedades destes materiais tem resultado num avanço científico rápido e crescente a respeito do desenvolvimento e uso de novos materiais fundamentados nas propriedades dos nanotubos de carbono e, conseqüentemente, tem havido um interesse crescente na manipulação das propriedades químicas destes materiais através da funcionalização química dos mesmos. Sendo assim, no presente trabalho os nanotubos foram imobilizados na superfície de um eletrodo GPPB para possibilitar a adsorção do ionóforo tetrasulfonato fenilporfirina (H_2TSPP) e aumentar a transferência eletrônica e posterior identificação de íons cobre (II) em solução.

2.2 Compostos Porfirínicos

As porfirinas são uma classe de moléculas orgânicas com uma estrutura geral de macrociclo tetrapirrólico (formado por quatro anéis pirrólicos), ligados por ligações metínicas, que possui no seu centro um espaço apropriado para acomodar um íon metálico. Este se liga a quatro átomos de azoto (nitrogênio) presentes no centro. Os representantes mais comuns desta classe de compostos são o grupo hemo, que contém ferro, a clorofila, que contém magnésio, e os pigmentos biliares. Porfirinas de níquel e ou vanádio são

comuns na composição do petróleo, sobretudo nas frações mais pesadas (GIROLAMI, et al., 1999).

As porfirinas são pigmentos de cor púrpura e de origem natural. A estrutura em anel da porfirina é a razão pela qual todos os derivados porfíricos absorvem luz a um comprimento de onda próximo dos 410 nm, dando-lhes a sua cor característica. A presença adicional de um íon metálico pode afetar esta propriedade devido ao fenômeno de transferência de carga dos átomos de azoto para o metal, que possui uma energia na gama da radiação visível (NELSON, et al., 2005).

Os derivados metálicos da porfirina comportam-se frequentemente como compostos de coordenação, em que o íon metálico ligado aos azotos pode ter capacidade de ligar mais um ou dois grupos químicos no eixo perpendicular ao plano do anel da porfirina.

Há porfirinas de origem natural onde, no macrociclo, há substituintes nas posições β -pirrólicas, e porfirinas sintéticas, onde os substituintes encontram-se nas posições meso do esqueleto porfirínico (GIROLAMI, et al., 1999).

A Tetrafenilporfirina (Figura 2), abreviado H_2TPP , é um sintético compostos heterocíclicos que se assemelha a porfirinas naturais. Porfirinas são corantes e cofatores encontrados em hemoglobina e citocromos e estão relacionados com a clorofila e vitamina B12. O estudo das porfirinas natural é complicado por sua baixa simetria e a presença de substituintes polares.

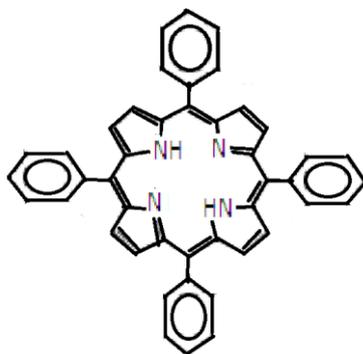


Figura 2 - Tetrafenilporfirina (H_2TPP).

A Tetrafenilporfirina é hidrofóbico, simetricamente substituído, e facilmente sintetizado. O composto é um sólido roxo escuro que se dissolve em solventes orgânicos apolares, tais como clorofórmio e benzeno (GIROLAMI, et al., 1999).

Apesar de baixos rendimentos, a síntese de H_2TPP é uma experiência comum em laboratórios de ensino universitário.

A porfirina pertence ao grupo de simetria C_{2h} , a baixa simetria deve-se à orientação das duas ligações NH, que se projetam para fora dos quatro anéis de pirrol. Ao contrário de porfirinas naturais, H_2TPP é substituído nas oxidativamente sensíveis "meso" posições de carbono e, portanto, o composto é às vezes chamado de meso-tetrafenilporfirina.

Outra porfirina sintética, a octaetilporfirina tem um padrão de substituição que é biomimético. Muitos derivados de tetrafenilporfirina são conhecidos, incluindo aqueles preparados a partir de benzaldeídos substituídos (NELSON, et al., 2005).

A H_2TPP pode ser sulfonada para dar derivados solúveis em água, por exemplo, a 5, 10, 15, 20 -Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirina) (H_2TSPP), que é utilizada no presente trabalho como ionóforo para identificação de íons cobre em solução.

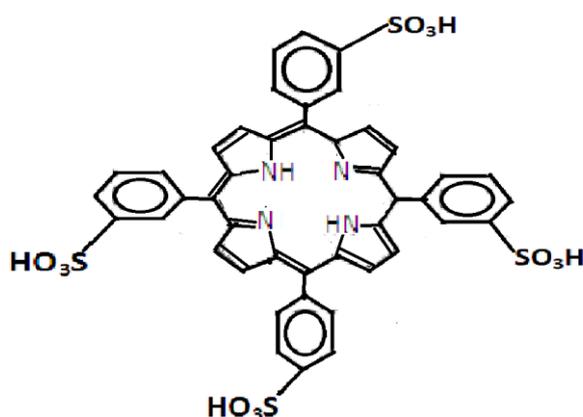


Figura 3 - Estrutura da 5, 10, 15, 20 -Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirina).

Dentre os métodos mais utilizados para a determinação de cobre destacam-se a espectroscopia de absorção atômica, espectrofotometria de emissão atômica com forno de grafite, plasma indutivamente acoplado, plasma indutivamente acoplado à espectrometria de massa e os métodos potenciométricos (PEDROZO, 2001).

2.3 Métodos Eletroanalíticos empregados na determinação de cobre

A Química Eletroanalítica compreende um grupo de métodos analíticos qualitativos e quantitativos baseados nas propriedades elétricas de uma solução contendo o analito quando esta faz parte de uma célula eletroquímica. Técnicas eletroanalíticas são capazes de fornecer limites de detecção excepcionalmente baixos e um amplo conjunto de informações que descrevem e caracterizam um sistema eletroquímico. Tais informações incluem a transferência de carga, a estequiometria, a taxa de transferência de massa, a extensão de adsorção, a velocidade das reações e suas constantes de equilíbrio (HOLLER, et al., 2009).

Os métodos potenciométricos de análises baseiam-se na medida do potencial de células eletroquímicas, com consumo desprezível de corrente. Há cerca de um século, as técnicas potenciométricas têm sido utilizadas para localizar o ponto final em titulações (FERNANDES, et al., 2001).

Em métodos mais recentes, as concentrações de espécies iônicas são medidas diretamente a partir do potencial de eletrodos de membranas íon-seletivas. Esses eletrodos são relativamente livres de interferência e representam uma forma rápida, conveniente e não destrutiva de se determinar quantitativamente inúmeros cátions e ânions importantes. Os analistas realizam mais medidas potenciométricas do que, talvez, qualquer outro tipo de medida química instrumental. Existe uma enorme variedade de técnicas eletroanalíticas que têm sido utilizadas para várias aplicações, entre elas o monitoramento ambiental, o controle de qualidade de produtos e processos industriais e as análises biomédicas (HOLLER, et al., 2009).

Medidas potenciométricas também são empregadas em estudos fundamentais para se determinar constantes de equilíbrio termodinâmicas, tais

como constantes de acidez, basicidade e produto de solubilidade. Esses exemplos são apenas alguns poucos das milhares de aplicações das medidas potenciométricas. O equipamento empregado nos métodos potenciométricos é simples e barato e inclui um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo de medida do potencial (HOLLER, et al., 2009).

Algumas das principais vantagens dos métodos potenciométricos são: grande sensibilidade e baixos limites de detecção resultante das técnicas de pré-concentração e modos de aquisição de sinal que proporciona ambiente com baixo sinal de fundo, baixo custo das análises quando comparado com outros métodos e rapidez nas análises.

Dentre os métodos potenciométricos destaca-se a Potenciometria de Redissolução Química (PRQ) devido à facilidade operacional, sensibilidade, rapidez e baixo custo, além de não sofrer grande interferência por parte de outras substâncias redox ou de atividade superficial.

2.3.1 Potenciometria de redissolução química

A partir da década de 80 houve um grande desenvolvimento de instrumentação para PRQ e suas utilizações nas formas oxidativa, redutiva e adsorptiva com agentes químicos ou corrente constante. Apenas alguns estudos foram realizados na determinação de compostos orgânicos ou de importância biológica como determinação indireta de traços de ácido nitriloacético e EDTA em água, de adenina, açúcares redutores em vinho, mel e marmelada e de eritromicina em urina, novobiocina, digitoxina, digitoxigenina, riboflavina ácido benzilpenicilínico (NOBRE e MAZO, 1997).

A PRQ pode ser aplicada com uma instrumentação simples e de baixo custo. O método é adequado para análise simultânea de metais, sem perda de resolução, quando as concentrações dos metais variam em intervalo amplo de concentração.

Esta técnica é altamente sensível com aplicação de eletrodos com depósito de Hg, sendo o Hg (II) usado em solução como agente oxidante na etapa de redissolução química, podendo ser aplicada para amostras contendo

pequenas concentrações de eletrólito suporte e até na sua ausência com a utilização de ultramicroeletrodos (NOBRE e MAZO, 1997).

A PRQ é uma técnica que se baseia na redução potencioestática do analito seguida de oxidação química. Durante a etapa de redissolução, o potencial de deposição, anteriormente aplicado, é removido e praticamente nenhuma corrente passa através do eletrodo. Um agente oxidante químico adicionado redissolve os metais de volta para a solução, assim que o potencial aplicado é removido. Normalmente, o agente oxidante usado é Hg (II), mas isto depende do analito a ser determinado (NOBRE e MAZO, 1997).

Em PRQ, a mudança de potencial é medida em função do tempo, minimizando os erros causados pela resistência entre os eletrodos (queda ôhmica) e amplificação de ruído, fornecendo as informações qualitativas e quantitativas para a determinação dos metais presentes. Os tempos de redissolução registrados são praticamente independentes da área do eletrodo, sendo esta diretamente relacionada com a corrente. Como a corrente que passa através do eletrodo de trabalho durante a redissolução é desprezível, a técnica é menos sensível às interferências de outras substâncias eletroativas presentes na amostra (NOBRE e MAZO, 1997).

3. OBJETIVO

3.1 Objetivo Geral

Este trabalho visa o desenvolvimento de um sensor potenciométrico à base de nanotubos de carbono de paredes múltiplas modificados com 5, 10, 15, 20 -Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirina) para a determinação de íons cobre, visando o desenvolvimento de um dispositivo com alta sensibilidade.

Para isso, os seguintes objetivos específicos foram desenvolvidos:

3.2 Objetivos Específicos

- Verificar a resposta dos eletrodos não modificado limpo e modificado (GPPB/NCPPM/H₂TSPP) na ausência e na presença de cobre.
- Otimizar os parâmetros experimentais e operacionais: Concentração de NTCPM e H₂TSPP, pH e concentração do tampão e o tempo e potencial de deposição.
- Realizar a caracterização analítica do sistema e determinação do limite de detecção.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos, materiais e reagentes.

Nos estudos conduzidos neste trabalho, foram utilizados os seguintes equipamentos, materiais e reagentes:

- Balança analítica modelo AY220 (Figura 4);



Figura 4 - Balança analítica modelo AY220 (Shimadzu).

- Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128 N (Figura 5);



Figura 5 - Potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128 N (Eco Chemie).

- Estufa para esterilização e secagem Mod. EL - 1.2 (ODONTOBR)
- Eletrodo de grafite pirolítico de plano basal (Figura 6 (a));
- Eletrodo de referência de Ag/AgCl (Figura 6 (b));
- Eletrodo auxiliar: fio de platina (Figura 6 (c));

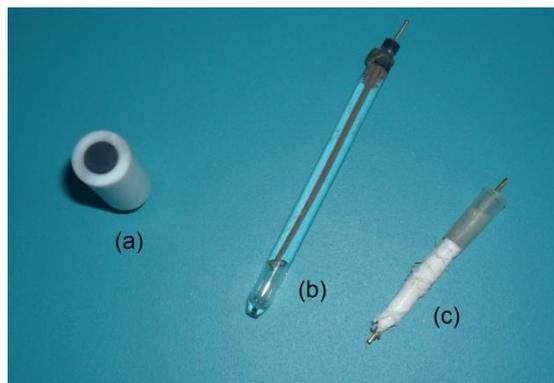


Figura 6 - (a) Eletrodo de Grafite Pirolítico de Plano Basal (GPPB); (b) Eletrodo de Referência de Ag/AgCl e (C) Eletrodo Auxiliar.

- Célula eletroquímica com capacidade para 25 ml;
- Nanotubo de Carbono de Paredes Múltiplas (NTCPM);
- Fosfato de sódio monobásico;
- Sulfato de cobre padrão da Merck;
- 5, 10, 15, 20 -Tetrakis (4 - sulfonatofenilporfirina);
- Dimetilsulfóxido (DMSO).

4.2 Estudo do Comportamento eletroquímico do eletrodo GPPB/NCPM/H₂TSPP e do eletrodo GPPB não modificado por Voltametria de Pulso Diferencial.

O eletrodo GPPB (Grafite Pirolítico de Plano Basal) foi modificado com a adição direta sobre sua superfície de 20 μ L de suspensão contendo 2 mg de NCPM e 2 mg de H₂TSPP dissolvidos em 1mL de dimetilsulfóxido (DMSO). Em seguida, o eletrodo modificado foi deixado para secar em estufa a 60 °C durante 90 min.

O comportamento eletroquímico do eletrodo GPPB/NCPM/H₂TSPP e do eletrodo GPPB não modificado, foi avaliado por Voltametria de Pulso Diferencial na ausência e presença de íons cobre.

Durante as leituras utilizou-se: [Cobre] = 0,1 mmol L⁻¹; Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH 7,0); Velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹ e Amplitude de pulso = 20 mV.

4.3 Otimização da modificação do eletrodo e parâmetros experimentais

4.3.1 Estudo da influência da concentração de NCPM no processo de modificação do eletrodo GPPB/NCPM/H₂TSP por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).

A influência da concentração de NCPM no processo de modificação do eletrodo foi investigada preparando-se soluções desse composto em diferentes concentrações (0,5, 1,0, 2,0, 3,0e 4,0 mg mL⁻¹), mantendo-se a quantidade de H₂TSP em 2,0 mg mL⁻¹ e utilizando-se DMSO como solvente e adicionando 20 µL da suspensão sobre a superfície do eletrodo.

Durante as leituras utilizou-se: [Cu²⁺] = 0,1 mmol L⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0; tempo de deposição = 30 s e potencial de deposição = - 0,25V

4.3.2 Estudo da influência da concentração de H₂TSP no processo de modificação do eletrodo GPPB/NCPM/H₂TSP por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).

A influência da concentração do ionóforo no processo de modificação do eletrodo também foi investigada preparando-se soluções desse composto em diferentes concentrações (1,0, 1,5, 2,0, 2,5 e 3,0 mg mL⁻¹), utilizando-se DMSO como solvente e mantendo a concentração de NCPM fixa em 3 mg mL⁻¹ e adicionando 20 µL da suspensão sobre a superfície do eletrodo..

Durante as leituras utilizou-se: [Cu²⁺] = 0,1 mmol L⁻¹ em solução tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH 7,0; tempo de deposição = 30 s e potencial de deposição = - 0,25V.

4.3.3 Estudo da influência do pH da solução tampão na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).

A influência do pH na redução eletroquímica de cobre foi investigada por potenciogramas de redissolução obtidos em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato de diferentes valores de pH (6,0; 6,5; 7,0; 7,5 e 8,0).

Durante as leituras utilizou-se: $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{TSP}] = 2 \text{ mg mL}^{-1}$; $[\text{NCPM}] = 3 \text{ mg mL}^{-1}$; tempo de deposição = 30 s e potencial de deposição = - 0,25V.

4.3.4 Estudo da influência da concentração da solução tampão na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).

A influência da concentração da solução tampão na redução eletroquímica de cobre foi investigada por potenciogramas de redissolução obtidos em $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão fosfato pH 7,0 de diferentes valores de concentração ($0,025$, $0,050$, $0,100$, $0,150$ e $0,200 \text{ mol L}^{-1}$).

Durante as leituras utilizou-se: $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato pH 7,0; $[\text{H}_2\text{TSP}] = 2 \text{ mg mL}^{-1}$; $[\text{NCPM}] = 3 \text{ mg mL}^{-1}$; tempo de deposição = 30 s e potencial de deposição = - 0,25V.

4.4 Otimização dos parâmetros operacionais

4.4.1 Estudo da influência do potencial de deposição na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).

A influência do potencial de deposição na redução eletroquímica de cobre foi investigada por potenciogramas de redissolução obtidos em soluções pH 7,0 de tampão fosfato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Os potenciais de deposição do cobre estudados foram: -1,0; -0,6; -0,4; -0,3; -0,25; -0,20 e -0,15 V.

Durante as leituras utilizou-se: $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ - pH 7,0; $[\text{H}_2\text{TSP}] = 2 \text{ mg mL}^{-1}$; $[\text{NCPM}] = 3 \text{ mg mL}^{-1}$ e tempo de deposição = 30 s.

4.4.2 Estudo da influência do tempo de deposição na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).

A influência do tempo de deposição na redução eletroquímica de cobre foi investigada por potenciogramas de redissolução obtidos em $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ de solução tampão fosfato pH 7,0. Os tempos de deposição do cobre estudados foram: 30, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 s.

Durante as leituras utilizou-se: $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ - pH 7,0; $[\text{H}_2\text{TSP}] = 2 \text{ mg mL}^{-1}$; $[\text{NCPM}] = 3 \text{ mg mL}^{-1}$ e potencial de deposição = - 0,25V.

4.5 Construção da curva analítica.

Para a construção da curva analítica foram feitas adições sucessivas de solução padrão de sulfato de cobre $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ preparada em tampão fosfato $0,15 \text{ mol L}^{-1}$, H 7,00, seguidas de uso da técnica PRQ.

Durante as leituras foram utilizados os parâmetros otimizados no item 3.4.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Estudos do Comportamento eletroquímico do eletrodo GPPB/NCPM/H₂TSPP e do eletrodo GPPB não modificado por Voltametria de Pulso Diferencial.

Voltamogramas de pulso diferencial foram obtidos com o eletrodo GPPB não modificado na ausência (Fig. 7, curva 1) e presença (Fig. 7, curva 2) de íons cobre e comparados com voltamogramas de pulso diferencial do eletrodo GPPB/NCPM/H₂TSPP na ausência (Fig. 7, curva 3) e presença (Fig. 7, curva 4) do mesmo analito.

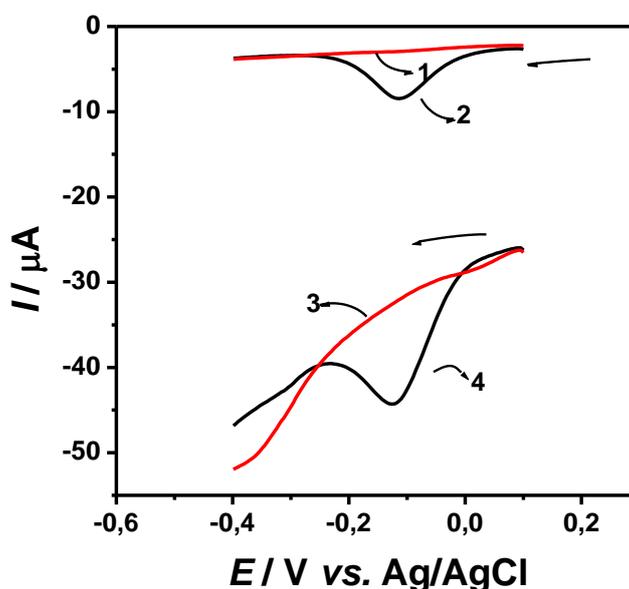


Figura 7 - Voltamogramas de pulso diferencial referentes ao eletrodo GPPB não modificado na ausência (1) e presença (2) de cobre e voltamogramas de pulso diferencial referentes ao eletrodo GPPB/NCPM/H₂TSPP na ausência (3) e presença (4) de cobre. [Cobre] = 0,1 mmol L⁻¹. Eletrólito: 0,1 mol L⁻¹ de tampão fosfato (pH 7,0). Velocidade de varredura = 20 mV s⁻¹. Amplitude de pulso = 20 mV.

Comparando-se os voltamogramas obtidos com o eletrodo GPPB/NCPM/H₂TSPP (Fig. 7, curva 4) com o GPPB não modificado (Fig. 7, curva 2), verificou-se um aumento significativo de 2,4 vezes na corrente de pico

catódica (I_{pc}) promovido pela modificação do eletrodo, o que provavelmente deve estar associados à imobilização do ionóforo na superfície dos nanotubos de carbono.

O complexo porfirínico interage seletivamente com o analito aumentando a resposta para o cobre.

5.2 Otimização dos parâmetros experimentais.

5.2.1 Estudo da influência da concentração de NCPM no processo de modificação do eletrodo GPPB/NCPM/ H_2 TSP por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).

A influência da concentração de NCPM no processo de modificação do eletrodo foi investigada preparando-se soluções desse composto em diferentes concentrações (0,5, 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 $mg mL^{-1}$), mantendo-se a quantidade de ionóforo em 2,0 $mg mL^{-1}$ e utilizando-se DMSO como solvente. A melhor resposta obtida por PRQ foi alcançada quando se utilizou nanotubos nas concentrações 3,0 e 4 $mg mL^{-1}$ (Figura 8) cuja resposta foi superior e manteve-se praticamente constante.

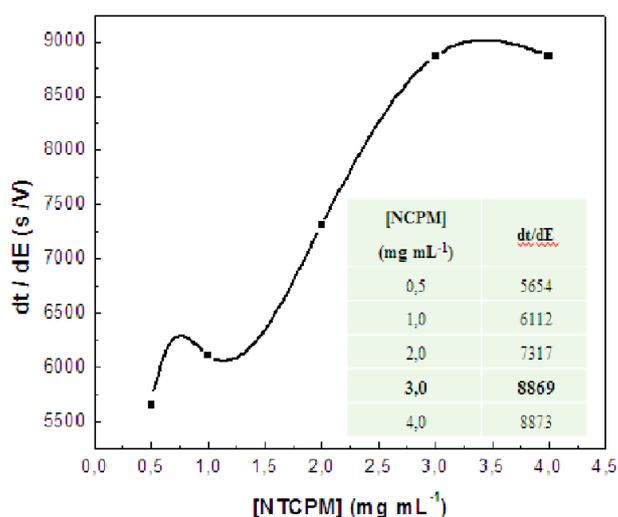


Figura 8 - Influência da concentração de NCPM na resposta obtida por Potenciometria de Redissolução Química. $[Cu^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0. $[H_2TSP] = 2,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

Em concentrações abaixo de 3 mg mL^{-1} observou-se uma menor resposta para o sensor provavelmente devido a imobilização de uma quantidade insuficiente de nanotubos na superfície do eletrodo o qual proporcionou uma pequena adsorção do ionóforo na superfície do mesmo. Assim, tem-se uma reduzida complexação de cobre e, conseqüentemente um baixo sinal analítico. Portanto, escolheu-se para os estudos subseqüentes uma concentração de $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

5.2.2 Estudo da influência da concentração de H_2TSP no processo de modificação do eletrodo GPPB/NCPM/ H_2TSP por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).

A influência da concentração do ionóforo no processo de modificação do eletrodo também foi investigada preparando-se soluções de porfirina em diferentes concentrações ($1,0, 1,5, 2,0, 2,5$ e $3,0 \text{ mg mL}^{-1}$), utilizando-se DMSO como solvente. A maior resposta analítica foi alcançada quando utilizou-se o inóforo na concentração de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ (Figura 9) e, portanto, esse valor de concentração foi utilizado para os estudos posteriores.

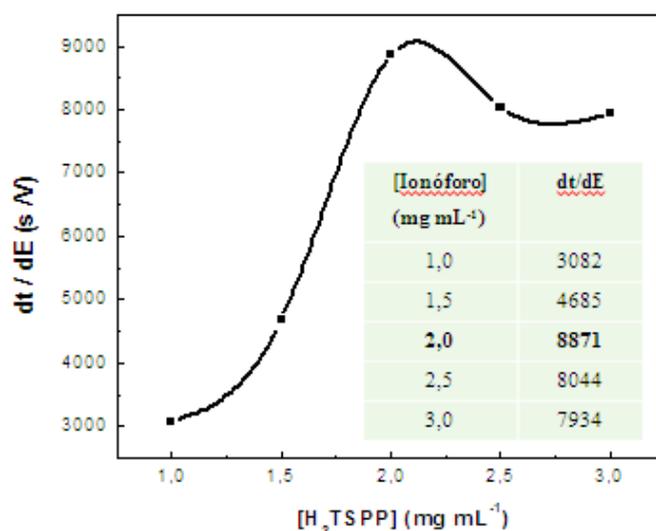


Figura 9 - Influência da concentração de ionóforo na resposta obtida por Potenciometria de Redissolução Química. $[\text{NTCPM}] = 3,0 \text{ mg L}^{-1}$. $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ em solução tampão fosfato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 7,0.

Valores abaixo de $2,0 \text{ mg mL}^{-1}$ proporcionaram resultados inferiores devido a necessidade de se utilizar uma quantidade suficiente do ionóforo para suportar o complexo porfirínico na superfície do eletrodo. Já em quantidades acima de 2 mg mL^{-1} tem-se um excesso do ionóforo responsável pela diminuição do sinal analítico, devido uma resistência a transferência de carga proporcional pela formação de agregados.

5.2.3 Estudo da influência do pH e da concentração da solução tampão na redução eletroquímica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ).

A influência do pH na redução eletroquímica de cobre foi investigada por potenciogramas de redissolução obtidos em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de tampão fosfato de diferentes valores de pH (6,0, 6,5, 7,0, 7,5 e 8,0). A melhor sensibilidade e o melhor perfil potenciométrico foram obtidos em pH 7,0 (Figura 10) e, portanto, esse valor foi utilizado nos experimentos subsequentes.

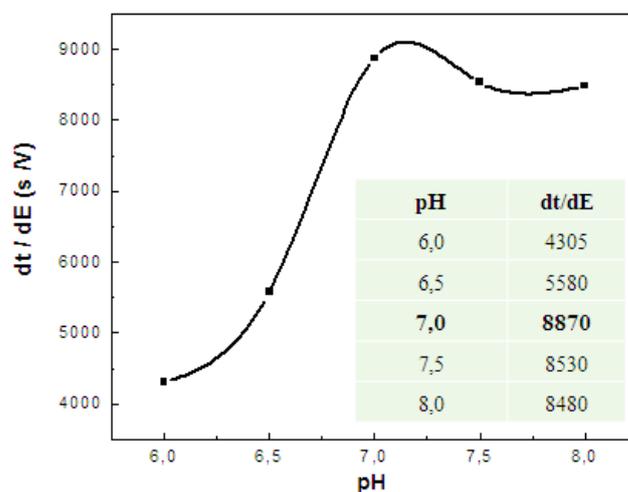


Figura 10- Influência do pH da solução tampão na resposta do sensor potenciométrico. $[\text{Cu}^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. $[\text{NTCPM}] = 3,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{TSPP}] = 2,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

Em seguida estudou-se a concentração da solução tampão fosfato, pH 7,0 (0,025, 0,050, 0,100, 0,150 e 0,200 mol L⁻¹) as quais foram preparadas a fim de se avaliar a resposta do eletrodo modificado. As melhores respostas foram obtidas quando se utilizou o eletrólito em concentrações acima de 0,150 mol L⁻¹. A partir dessa concentração garante-se que a eletroneutralidade do eletrodo foi mantida, sendo então esse valor utilizado nos experimentos subsequentes.

Os sinais analíticos podem ser melhor visualizados na figura 11.

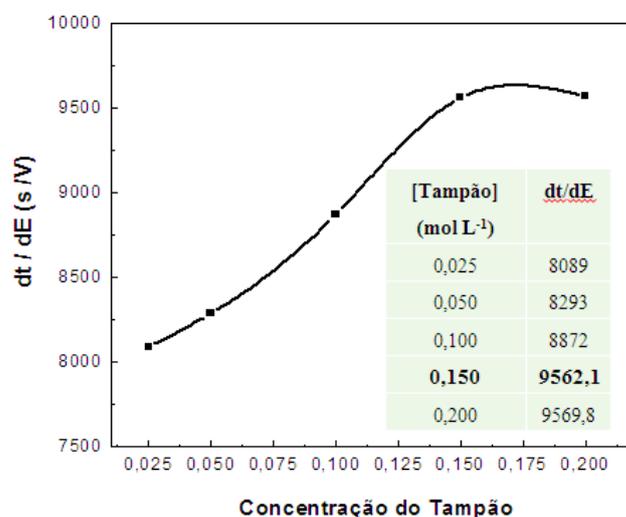


Figura 11- Influência da concentração da solução tampão fosfato (pH 7,0) na resposta obtida por Potenciometria de Redissolução Química.

5.3 Otimização da modificação do eletrodo e parâmetros operacionais.

Pela escolha do potencial de deposição pode-se, muitas vezes, pré-concentrar, seletivamente, os metais de interesse analítico (NOBRE e MAZO, 1997).

Quando o interesse é um metal em particular na amostra, o potencial de deposição ótimo corresponde ao valor máximo do tempo de redissolução obtido para aquele metal, para um tempo de deposição fixo (NOBRE e MAZO, 1997).

Os potenciais de deposição do cobre estudados foram: -1,0, - 0,6, - 0,4, 0, - 0,25 e - 0,20.

Observou-se que o sinal analítico aumentou significativamente de -1,0 a - 0,25V. Em potenciais entre -0,25 e -0,20 V a resposta foi máxima e constante. Neste sentido foi escolhido o potencial de deposição de -0,25 V (Figura 12).

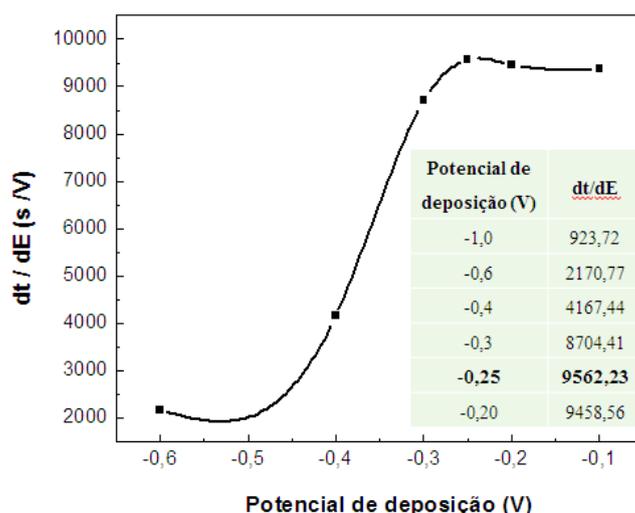


Figura 12 - Influência do potencial de deposição na resposta do sensor potenciométrico. $[Cu^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. $[NTCPM] = 3,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2TSPP] = 2,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

O processo de pré-concentração durante a eletrólise é baseado na difusão dos metais para o eletrodo de trabalho. Como a área do eletrodo é pequena comparada ao volume de amostra, a concentração dos íons metálicos no seio da solução não se altera durante a deposição potencioestática (NOBRE e MAZO, 1997).

Durante a eletrólise o tempo de deposição e a espessura da camada de difusão são controladas experimentalmente. O sinal analítico pode, então, ser melhorado pelo aumento do tempo de deposição ou pela redução da espessura da camada de difusão. O aumento no tempo de deposição melhora a precisão da medida e diminui o limite de detecção (NOBRE e MAZO, 1997).

Finalmente, variou-se o tempo de deposição em 30, 120, 150, 180, 210, 240, 270 e 300 s e observou-se uma pré-concentração máxima do cobre em 240 s (Figura 13). Após esse tempo o sinal do sensor reduziu-se significativamente provavelmente devido a saturação da superfície do eletrodo.

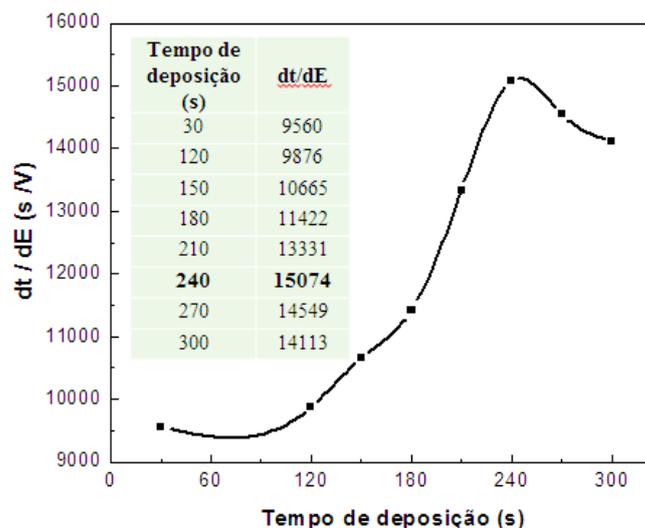


Figura 13 - Influência do tempo de deposição na resposta do sensor potenciométrico. $[Cu^{2+}] = 0,1 \text{ mmol L}^{-1}$. $[NTCPM] = 3,0 \text{ mg L}^{-1}$; $[H_2TSP] = 2,0 \text{ mg mL}^{-1}$.

5.4 Construção da curva analítica e determinação do limite de detecção.

Com o objetivo de se construir uma curva analítica para a determinação de cobre, potenciogramas de redissolução química foram obtidos em uma ampla faixa linear de trabalho, utilizando como eletrólito uma solução $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ fosfato (pH 7,00).

Sob condições experimentais e operacionais otimizadas o GPPB/NCPM/ H_2TSP apresentou resposta linear no intervalo linear no intervalo de concentração de $79,4$ a $347,5 \text{ nmol L}^{-1}$ com R igual $0,99978$ (Figura 14).

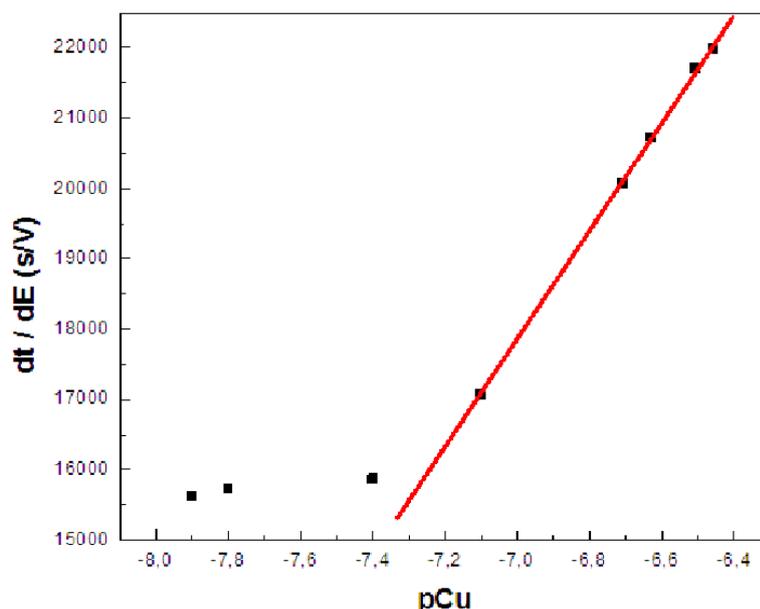


Figura 14 - Curva analítica

A expressão matemática que define a curva analítica pode ser escrita como:

$$dt/dE = 7726,8847 (\pm 93,7728) + 71944,2973 (\pm 626,8695) \log [Cu^{2+}]$$

Para PRQ o limite de detecção (LOD) é historicamente definido de uma maneira muito diferente de outras técnicas analíticas. Em vez de usar algum múltiplo do desvio padrão do ruído, o limite de detecção é definido como a seção transversal dos segmentos extrapolados linear da calibração curva. Em casos bem comportados, isto significa que o limite de detecção é encontrado onde a resposta Nernstiana extrapolada do eletrodo encontra o potencial de fundo na ausência de íons primários (CURRIE, 1994).

O LOD foi determinado de acordo com recomendações da IUPAC (CURRIE, 1994) utilizando-se o método do ponto de cruz (Figura 15) permitindo assim a obtenção de um LOD igual a 53,21 nmol L⁻¹.

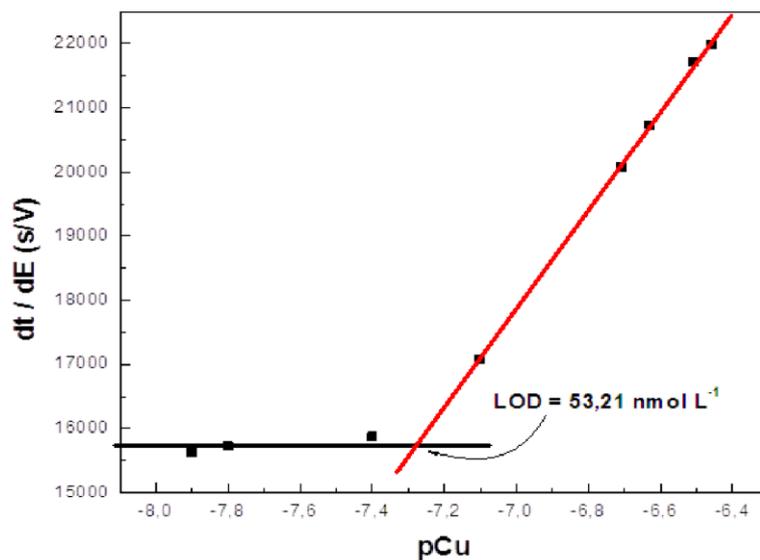


Figura 15 - Determinação do limite de detecção a partir do método Ponto de Cruz

Como já mencionado, o sensor proposto apresentou alta sensibilidade, baixo LOD, ampla faixa linear de trabalho, além de rápida resposta à detecção de cobre. Dessa forma, este poderia ser aplicado como detector eletroquímico para detecção deste metal a níveis de traços.

6 – CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que o GPPB/NCPM/H₂TSPP possibilitou um aumento significativo de 2,4 vezes na corrente catódica (I_{pc}) na identificação de cobre por voltametria de pulso diferencial quando comparada com leituras sem uso da modificação, indicando que o complexo porfirínico reage seletivamente com o analito aumentando a resposta para o cobre.

A modificação da superfície do eletrodo foi efetuada de forma simples e efetiva, proporcionando grande estabilidade ao sensor desenvolvido.

Os parâmetros que influenciam a resposta do eletrodo, tais como as quantidades de NCPM e de H₂TSPP, pH, concentração da solução tampão, tempo de deposição e potencial aplicados foram investigados em busca de uma maior sensibilidade para o sistema desenvolvido.

A melhor resposta foi encontrada ao utilizar 20 µL de solução contendo 2 mg. mL⁻¹ de H₂TSPP e 3 mg mL⁻¹ de NTCPM em DMSO, utilizando-se como eletrólito tampão fosfato pH 7,0 de concentração 0,15 mol.L⁻¹. O tempo e o potencial de deposição que ofereceram maior sensibilidade foram, respectivamente, 240 segundos e 0,15 V.

O GPPB/NCPM/H₂TSPP é uma alternativa viável para determinação analítica de cobre por Potenciometria de Redissolução Química (PRQ), uma vez que o sensor proposto apresentou alta sensibilidade, um baixo LOD de 53,21 nmol L⁻¹, ampla faixa linear de trabalho, além de rápida resposta à detecção de cobre.

A modificação da superfície do eletrodo foi efetuada de forma simples e efetiva, proporcionando grande estabilidade ao sensor desenvolvido.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARCELOUX, D. G. 1999. Clin. Toxicol. s.l. : Copper, pp. 217-230. Vol. 37.

BRITO, J. C. F., COUTINHO, M. P. e ALMEIDA, F. V. 2005. Doença de Wilson: Diagnóstico clínico e sinais das "Fases do Panda" à ressonância magnética. Arq Neuro psiquiatr. 63, Vol. 1, pp. 176 - 179.

COBELO, A. G. e PREGO, R. 2004. Chemical speciation of dissolved copper, lead and zinc in a ria coastal system: the role of resuspended sediments. Analytica Chimica Acta. 524, pp. 109-114.

COZZOLINO, S.M.F. 2007. Biodisponibilidade de Nutrientes. 2ª. s.l. : Manole.

CURRIE, L. A. 1994. Recomenda for nomenclature of ion-selective eletrodes. Pure and Applied Chemistry. Vol. 67, pp. 1699 - 1723.

FERNANDES, J. C., KUBOTA, L. T. e OLIVEIRA, G. N. 2001. Ion-selective electrodes: historical, mechanism of response, selectivity and concept review. Química Nova, Vol. 24, pp. 120 - 130.

FILHO, A. G. S. e FAGAN, S.B. 2007. Funcionalização de nanotubos de carbono. Química Nova, Vol. 30, pp. 1695 – 1703.

GIROLAMI, G.S., RAUCHFUSS, T. B. e ANGELICI, R.J. 1999. Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry, University Science Books..

HALLIWELL, B. e GUTTERIDGE, J.M.C. 1985. The Importance of free-radicals and catalytic metal-ions in human-diseases. Molecular Aspects of Medicine. 8, pp. 89-193.

HOLLER, F. J., SKOOG, D. A. e CROUCH, S. R. 2009. Princípios de análise instrumental. 6. Porto Alegre : Bookman. pp. 643-689.

IJIMA, S. 1991. Helical microtubes of graphitic carbon. Nature. 1991, Vol. 345, pp. 56-58.

KAYSER, F. P. 1995. Fleischer ring: hepatolenticular degeneration (Wilson's disease). Neurology. 45, pp. 1261 - 1262.

KROTO, H. W., et al. 1985. C60: Buckminsterfullerene. Nature. Vol. 318, pp. 162-163.

LEE, J. D. 1996. Química Inorgânica não tão Consisa. s.l. : Edgard Blucher. pp. 355 - 362.

LEITE, F. R. F. 2011. Desenvolvimento e Validação de um L-Dopa em Medicamentos Empregando um Eletrodo a Base de Nanotubos de Carbono Modificados com Co(DMG)2CIPy. Mestrado em Química - FACET, UFVJM. Diamantina – MG. Dissertação de mestrado.

LIMA, R. M. V. 2010. Estudo da interação de íons cobre e cromo com eletrodos de pasta de carbono modificada e polianilina em meio aquoso por técnica de voltametria de pulso diferencial. UFSCar. São Carlos – SP. Tese (Doutorado)

LINDER, M. C. e HAZEGH - AZAM, M. 1996. Copper biochemistry and molecular biology. American Journal of Clinical Nutrition. Vol. 63, pp. 7978 - 8115.

NELSON, D.L. e COX, M. M. 2005. Lehninger principles of Biochemistry. 4. s.l. : W. H. Freeman, 2005. **NOBRE, A. L. R. e MAZO, L. H. 1997.** Análise potenciométrica de redissolução com ultramicroeletrodos - fundamentose aplicações nadeterminaçãode metais traços. Química Nova. 20, Vol. 4.

PEDROZO, Maria de Fátima Menezes. 2001. Ecotoxicologia do cobre e seus compostos. Salvador : Alquimia. pp. 15-120. Vol. 2.

SANTOS, M. C. R. 2009. Quantificação e Remoção de Íons Cobre em Aguardente de Cana de Açúcar. Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Engenharia Mauá do Centro Universitário do Instituto mauá de Tecnologia, IMT -CEUN. São Caetano do Sul : p. 66, Dissertação de Mestrado.

SILVEIRA, H. D., et al. 2008. Análise de poluentes Orgânicos Tóxicos na Cachaça. Revista da FAPESP. 4, pp. 5-18.

SKOOG, D. A., et al. 2008. Fundamentos de Química Analítica. São Paulo : Pioneira, 2008.

STRADIOTTO, N. R., YAMANAKA, H e ZANONI, M. V. B. 2003. Journal Braz. Chem. Soc. 2003, Vol. 14, p. 159.

VENDRAME, Z. B. 2004. Eletrodos modificados e não modificados na identificação de compostos sulfurados - um estudo comparativo. PPGQ, UFSM. Santa Maria : s.n., 2004. pp. 34 - 40, Tese de Doutorado.

WHO. 1998. WHO/Numerical list of EHCs. IPCS INCHEM. [Online] WHO, 1998. [Citado em: 7 de Abril de 2011]. http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_numerical/en/index.html.

AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e/ou divulgação total ou parcial do presente trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.



Dilton Martins Pimentel

diltonmp@gmail.com

Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri - UFVJM
Campus Juscelino Kubitschek de Oliveira, Rodovia MGT 367 - Km 583, Nº
5.000, 39100-000, Diamantina - MG.