

Determinação Voltamétrica de Nitrito Empregando o Íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como Mediador Eletroquímico

Lauro A. P. Filho^{a,b}, Regina M. Takeuchi^b, Magno A. G. Trindade^c e André L. Santos^b

^aInstituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Av. João Naves de Ávila, 2121, Santa Mônica. CEP 38400-902 Uberlândia-MG, Brasil.

^bFaculdade de Ciências Integradas do Pontal, Universidade Federal de Uberlândia, Rua 20, 1600, Tupã. CEP 38304-402 Ituiutaba-MG, Brasil.

^cFaculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Grande Dourados, Rodovia Dourados - Itahum, Km 12, Caixa Postal 533, CEP 79.804-970, Dourados-MS.

Article history: Received: 16 December 2014; revised: 23 February 2015; accepted: 03 March 2015. Available online: 21 march 2015. DOI: <http://dx.doi.org/10.17807/orbital.v7i1.679>

Abstract: In this work, a voltammetric method for determination of nitrite in tap and mineral waters samples was developed. The method is based on the reduction of nitrite catalyzed by the electrochemical mediator $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. A carbon paste electrode (CPE) prepared with solid paraffin as binder agent was used as working electrode and cyclic voltammetry was the voltammetric technique employed for nitrite quantification. All parameters of the analytical method were optimized and the best conditions obtained were: BR buffer 0.04 mol L⁻¹ pH = 1.0 as supporting electrolyte and 0.7 mmol L⁻¹ of $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ in the electrochemical cell. Under these optimized conditions, the method presented a linear range from 0.05 to 2.5 mmol L⁻¹ of nitrite, with limits of detection and quantification equal to 22 and 75 $\mu\text{mol L}^{-1}$, respectively. Spiked samples of mineral and tap water were analyzed by the proposed method and recovery percentages close to 100 % were obtained for all analyzed samples. Moreover, the method has presented a satisfactory precision since low values of relative standard deviation (RSD) were always obtained. These results indicate that the method allow the reliable determination of nitrite in water samples in a simple and inexpensive way.

Keywords: carbon paste electrode; nitrite; potassium ferricyanide; cyclic voltammetry

1. INTRODUÇÃO

O nitrito é amplamente utilizado como conservante em alimentos e bebidas, na produção de fertilizantes e na indústria para controle de corrosão [1,2]. A presença do nitrito nestes produtos é importante, pois inibe o crescimento de microorganismos, como por exemplo, *Clostridium botulinum*, causador do botulismo. Embora a produção natural de nitrito devido à decomposição de matéria orgânica seja insignificante, quantidades consideráveis deste íon são introduzidas por fontes antropogênicas [3]. Portanto, o nitrito é um poluente que merece atenção, uma vez que quantidades excessivas deste ânion em água representam alto risco à saúde humana, pois no organismo, o nitrito reage com amina formando N-nitrosaminas, compostos carcinogênicos [2,3]. Em crianças, grandes quantidades de nitrito podem causar a metahemoglobinemia, que é caracterizada pela redução da capacidade das hemácias de transportar oxigênio no sangue. Os tecidos pobres

em oxigênio perdem sua coloração característica, o que faz com que a metahemoglobinemia seja conhecida também como Síndrome do bebê-azul [4]. A manifestação dos sintomas toxicológicos associados ao nitrito está diretamente ligada à quantidade de nitrito introduzida no organismo. Por estas razões, a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) regulamenta o teor máximo de nitrito em água potável em 1,0 mg L⁻¹ (22 $\mu\text{mol L}^{-1}$) [5].

O método analítico oficialmente aceito no Brasil para determinação de nitrito é a quantificação espectrofotométrica baseada na reação de Griess, a qual é apresentada na Figura 1 [6].

Na reação de Griess, o nitrito presente na amostra reage em meio ácido com uma amina aromática (sulfanilamida), formando um composto diazo. Este composto reage com o cloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina e produz uma coloração vermelha intensa. A reação é utilizada para determinar nitrito e nitrato, em vários fluidos biológicos,

*Corresponding author. E-mail: alsantos@pontal.ufu.br

principalmente na urina e no sangue [6-8].

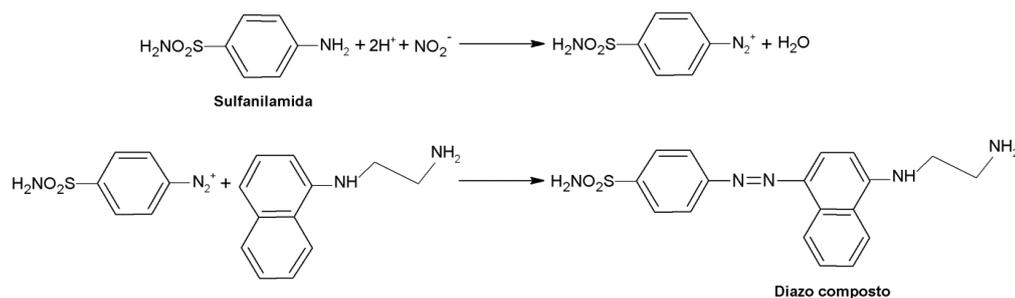


Figura 1. Representação esquemática da reação de Griess, descrita por Johann Peter Griess em 1879.

Apesar da aceitação deste método no Brasil, a análise direta de algumas amostras complexas, tais como amostras biológicas e ambientais, requer etapas de pré-tratamento ou separações químicas, o que é uma desvantagem do método [7,9]. Diante destas limitações, o uso de técnicas eletroanalíticas se torna uma alternativa promissora, pois permite que as análises sejam realizadas em um menor tempo, possibilitando analisar amostras coloridas ou com dispersão de partículas sólidas, dispensando, portanto, procedimentos laboriosos de preparo da amostra. Outros aspectos atrativos das técnicas eletroanalíticas incluem elevada sensibilidade e precisão e o uso de uma instrumentação simples e de custo relativamente baixo.

Existem diversos métodos eletroanalíticos, principalmente voltamétricos e amperométricos, propostos na literatura para a determinação de nitrito, sendo muitos deles baseados na eletro-oxidação deste ânion [10-12]. Apesar de normalmente apresentarem sensibilidade satisfatória, estes métodos possuem baixa seletividade, o que é uma séria limitação para aplicações em amostras mais complexas. A baixa seletividade destes métodos deve-se ao fato de muitas outras espécies, tais como: ácido ascórbico, ácido úrico, dopamina, sulfito, compostos fenólicos, entre outros se oxidarem em potenciais muito próximos ao potencial de eletro-oxidação do nitrito [13]. Como estas espécies normalmente estão presentes em amostras ambientais ou em fluidos biológicos são potencialmente interferentes, limitando o uso das técnicas eletroanalíticas e a determinação de nitrito por meio de sua eletro-oxidação. Uma das alternativas para aumentar a seletividade na determinação eletroanalítica do nitrito é utilizar a redução eletroquímica deste ânion para produzir o sinal analítico. Entretanto, esta reação envolve um processo

eletroquímico com baixa cinética de transferência eletrônica sobre a superfície da maioria dos eletrodos convencionais [14]. Desta forma, o sobrepotencial para a redução eletroquímica do nitrito é extremamente elevado, fazendo com que esse processo ocorra em potenciais próximos ao da redução da água. Portanto, a detecção direta do nitrito em meio aquoso por meio da redução eletroquímica deste ânion sobre eletrodos convencionais é muito dificultada [14].

Uma estratégia que tem sido empregada com sucesso para viabilizar a determinação de nitrito em meio aquoso por meio da redução eletroquímica deste ânion é a utilização de eletrodos quimicamente modificados capazes de catalisar este processo eletroquímico. Dentre os modificadores químicos empregados com esta finalidade, destacam-se: partículas metálicas [15], polímeros condutores combinados a líquidos iônicos [16], biomoléculas [17], ligas metálicas [18], além de complexos metálicos [19,20]. Dentre os complexos utilizados como catalisadores para a redução eletroquímica do nitrito, os hexacianoferratos metálicos merecem destaque, pois apresentam uma série de características atrativas, tais como: baixo custo, facilidade de síntese, insolubilidade tanto da forma reduzida quanto oxidada, elevada estabilidade química, [21-23] além da capacidade de formarem filmes eletroativos sobre a superfície da maioria dos eletrodos convencionais [24]. Entretanto, a característica mais atrativa destes compostos para aplicações em eletroanálise é o fato destes complexos apresentarem rápida cinética de transferência eletrônica, tornando-os mediadores eletroquímicos eficientes, capazes de catalisar reações de oxidação e redução de diversos analitos de interesse [25, 26]. Ojani *et al.* [14], verificaram que um filme de hexacianoferrato de cobre imobilizado sobre a superfície de um eletrodo de pasta de carbono (EPC) é

capaz de atuar como mediador eletroquímico eficiente para a redução de nitrito em meio ácido. Utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial, os autores verificaram que o eletrodo responde linearmente à concentração de nitrito no intervalo de 8 a 1300 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com limite de detecção (LD) igual a 7,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Em outro trabalho, foi demonstrado que o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ em solução é também capaz de mediar a redução eletroquímica do nitrito em meio fortemente ácido (H_2SO_4 1,0 mol L^{-1}) [2]. Empregando o mediador em solução e um eletrodo de pasta de carbono (EPC) como eletrodo de trabalho, os autores verificaram uma resposta linear com a concentração de nitrito no intervalo de 50 a 1020 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com LD = 26 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Em ambos os trabalhos, um EPC foi empregado como eletrodo de trabalho, o que demonstra a importância deste tipo de eletrodo para o desenvolvimento de métodos eletroanalíticos. O sucesso dos EPC em eletroanálise deve-se a uma série de características atrativas desses eletrodos, dentre as quais, destacam-se: baixo custo e facilidade de preparo, baixa corrente residual, amplo intervalo útil de potencial, elevada estabilidade química, facilidade de renovação da superfície e possibilidade de modificação interna do material e não apenas superficial [27-29].

Neste contexto, o objetivo deste trabalho é utilizar um EPC e o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como mediador para a redução eletroquímica do nitrito, visando a quantificação deste íon em amostras de água de abastecimento e mineral. Atenção especial foi direcionada para a utilização de um EPC mais robusto e um meio menos ácido para a detecção de nitrito, o que aumenta a praticidade e a aplicabilidade do método proposto.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Reagentes

As soluções utilizadas neste trabalho foram preparadas com água ultrapura produzida a partir de um sistema de purificação de água da marca Megapurity®. Foram preparadas quatro diferentes soluções que foram empregadas como eletrólito de suporte, sendo os reagentes utilizados todos de grau analítico, os quais foram utilizados sem qualquer procedimento de purificação. O eletrólito de suporte, tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH = 4,7), foi preparado pela mistura entre ácido acético glacial (Vetec) e acetato de sódio (Vetec) e o tampão Britton-Robinson (BR) foi preparado pela mistura de ácido acético glacial (Vetec), ácido bórico (Vetec) e

dihidrogenofosfato de sódio (Vetec), todos na concentração de 0,04 mol L^{-1} . As soluções de hidróxido de sódio (Vetec) 2,0 mol L^{-1} e ácido clorídrico (Vetec) 2,0 mol L^{-1} foram utilizadas para ajustar o pH do tampão BR no valor desejado. Soluções de KCl (Vetec) 0,1 mol L^{-1} e KNO_3 (Vetec) 0,1 mol L^{-1} foram empregadas como eletrólito de suporte. As soluções estoque de nitrito foram preparadas a partir de uma solução 1,0 mol L^{-1} de NaNO_2 (Vetec). O ferricianeto de potássio (Carlo Erba) foi empregado como mediador eletroquímico e foi adicionado em diferentes concentrações na célula eletroquímica. Para o preparo dos EPC, foram utilizados pó de grafite (Aldrich) e a parafina sólida (Synth) como agente aglutinante.

Preparo dos eletrodos de trabalho

O EPC empregado como eletrodo de trabalho foi preparado utilizando as seguintes porcentagens em massa: 80 % de pó de grafite e 20 % de parafina sólida. O pó de carbono foi lentamente adicionado à parafina previamente fundida. A mistura completa (pó de carbono e parafina) foi então homogeneizada em banho termostatizado (65-70 °C) por 10 minutos. Posteriormente, a pasta obtida foi introduzida em um molde de teflon cilíndrico, com diâmetro interno de aproximadamente 3 mm e o contato elétrico realizado por um êmbolo de latão, previamente lixado.

Para a utilização diária do eletrodo, previamente à primeira medida ou no final de cada estudo, este foi polido manualmente sobre um papel impermeável até a obtenção de uma superfície lisa, uniforme e brilhante. Após o polimento, o eletrodo foi transferido para a célula eletroquímica contendo apenas eletrólito de suporte e foi submetido a 5 ciclos sucessivos de potencial entre -0,2 e +0,6 V vs. $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}_{\text{sat}}$ a 50 mV s^{-1} , sendo este procedimento de pré-condicionamento repetido cada vez que uma nova superfície do eletrodo foi utilizada.

Instrumentação

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato Autolab modelo $\mu\text{Autolab III}$ acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES versão 4.9. A célula eletroquímica utilizada foi de compartimento único com capacidade de 10 mL contendo três eletrodos. O eletrodo de referência empregado foi um eletrodo de Ag/AgCl em uma solução saturada de KCl ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$) e como eletrodo auxiliar foi utilizado um

fio de Pt enrolado em espiral. Como eletrodos de trabalho utilizaram-se o EPC preparado e um eletrodo de carbono vítreo comercial para fins comparativos. Os experimentos eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente (25 ± 1 °C).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Estudos Preliminares

Neste trabalho, o agente aglutinante utilizado para o preparo dos EPC foi a parafina sólida, pois, além de conferir maior resistência mecânica ao eletrodo, este aglutinante apresenta baixo custo e pode ser facilmente manipulado, permitindo que os eletrodos sejam preparados de forma rápida e simples. EPC preparados com parafina sólida como aglutinante foram introduzidos por Kauffman e Petit na década de 90 [30,31] e alguns trabalhos têm demonstrado que estes eletrodos são caracterizados por apresentarem baixas correntes residuais [32] e elevada estabilidade tanto em meio aquoso quanto em misturas etanol:água, o que tem permitido que sejam utilizados com sucesso para a determinação de íons metálicos em etanol combustível [33,34] e cachaça [35]. A composição do EPC tem

grande influência sobre as características finais do eletrodo. Recentemente, foi demonstrado que um EPC contendo 80 % em massa de pó de carbono e 20 % em massa de parafina sólida apresenta elevada resistência mecânica e excelente resposta eletroquímica para o íon Pb^{2+} , o que permitiu que este íon fosse determinado em amostras de água de abastecimento [36]. Assim, considerando que esta composição combina excelentes propriedades mecânicas e eletroquímicas, no presente trabalho, foram utilizados EPC preparados com 80 % de pó de carbono e 20 % de parafina.

Ojani *et al.* [2] demonstraram que, em meio fortemente ácido ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4), o íon ferricianeto atua como um mediador eletroquímico para a redução de nitrito, catalisando, portanto, esta reação. Desta forma, empregando-se as mesmas condições experimentais adotadas por Ojani *et al.* [2], os primeiros estudos deste trabalho foram realizados com o objetivo de avaliar se este mesmo efeito catalítico é também observado sobre os EPC preparados com parafina sólida como aglutinante. Para verificar a ocorrência deste efeito, os estudos foram realizados com a técnica de voltametria cíclica, sendo os resultados obtidos apresentados na Figura 2.

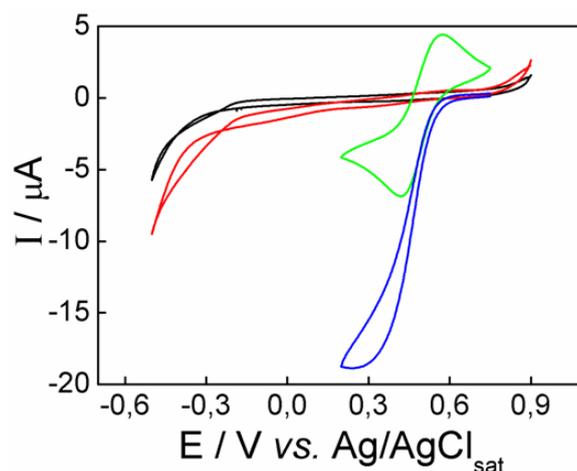


Figura 2. Voltamogramas cíclicos registrados com o EPC em uma solução contendo $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. (–) Ausência de NO_2^- . (–) Presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de NO_2^- , (–) Presença de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e ausência de NO_2^- . (–) Presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de NO_2^- e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A Figura 2 mostra que o nitrito é reduzido na ausência de ferricianeto (curva em vermelho), o que pode ser verificado pelo aumento das correntes catódicas em relação ao voltamograma cíclico registrado apenas em eletrólito de suporte (curva em preto). Porém, nestas condições, a redução eletroquímica do nitrito não origina um pico

voltamétrico definido devido às limitações cinéticas associadas a este processo eletródico [14], o que inviabiliza que estas condições experimentais sejam empregadas para a determinação voltamétrica do nitrito. Observa-se, ainda, que o voltamograma cíclico registrado na presença do íon ferricianeto e na ausência de nitrito (curva em verde) apresentou o perfil típico de

um sistema reversível envolvendo a transferência de 1 elétron, que é o esperado para o par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4+}$ [8]. Este resultado indica que os EPC preparados neste trabalho apresentam um desempenho eletroquímico satisfatório e que, portanto, não apresentam problemas de compactação ou de elevada resistência elétrica. Finalmente, o voltamograma cíclico registrado na presença de ambos os ânions (curva em azul) mostra uma intensificação acentuada

da corrente referente à redução do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e o completo desaparecimento do pico referente à re-oxidação do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ na varredura reversa. Este é um comportamento típico esperado para o caso no qual ocorra uma mediação eletroquímica, ou seja, um mecanismo do tipo EC catalítico [37]. Para melhor entendimento, na Figura 3 é apresentado um esquema exemplificando este comportamento.

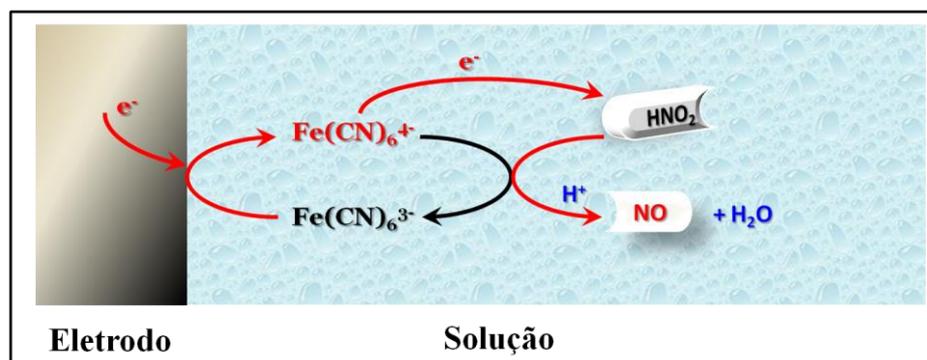


Figura 3. Representação esquemática do mecanismo de redução catalítica do nitrito empregando o íon ferricianeto como mediador eletroquímico.

Conforme é ilustrado na Figura 3, o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é reduzido eletroquimicamente a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, este, em meio ácido, pode então, transferir um elétron para o NO_2^- , reduzindo-o a NO . Este último evento regenera o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ (forma oxidada). Portanto, a redução química do nitrito pelo ferrocianeto, consome completamente este último na região da interface eletrodo/solução. Desta forma, não haverá ferrocianeto próximo ao eletrodo para ser re-oxidado na varredura reversa, o que explica o desaparecimento do pico anódico referente à re-oxidação do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ quando o nitrito é adicionado. A intensificação da corrente catódica referente à redução do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ocorre, pois o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ é continuamente gerado na região da interface eletrodo/solução devido à redução química do nitrito pelo $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Esta intensificação de corrente é proporcional à concentração de nitrito, fornecendo, portanto, um sinal analítico satisfatoriamente mensurável para a quantificação deste ânion. O efeito deste mecanismo é que o nitrito será quimicamente reduzido quando o potencial do eletrodo for igual ao potencial do par redox, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Assim, o nitrito será detectado em um potencial bem menos negativo do que o necessário para a redução direta deste ânion, o que é extremamente vantajoso. Os resultados apresentados na Figura 2 demonstram

claramente que o efeito catalítico do ferricianeto na redução do nitrito é também observado sobre um EPC preparado com parafina sólida como aglutinante e que, portanto, estes eletrodos também podem ser empregados para a determinação voltamétrica de nitrito.

Estudos semelhantes foram realizados com as técnicas de voltametria de pulso diferencial e de onda quadrada, pois estas são mais sensíveis do que a voltametria cíclica e poderiam, a princípio, apresentar melhor desempenho analítico para a determinação de nitrito. No entanto, nenhum efeito catalítico foi observado quando estas técnicas foram empregadas. Isto pode ser explicado pelo fato de que, na voltametria de pulso diferencial, as medidas são realizadas com baixa velocidade de varredura, nesta condição, a forma reduzida do mediador eletroquímico se afasta da interface eletrodo/solução por difusão e o ciclo catalítico não pode ser estabelecido. Na voltametria de onda quadrada são aplicados pulsos de potencial no mesmo sentido da varredura e pulsos no sentido inverso. Estes pulsos são geralmente aplicados em elevadas frequências e fazem com que o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, eletrogerado no pulso direto, seja rapidamente convertido a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, no pulso reverso, não havendo tempo para que o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ reaja com o nitrito, o que também impossibilita o estabelecimento

do ciclo catalítico. Portanto, a técnica de voltametria cíclica foi a melhor escolha para prosseguir com os estudos analíticos e utilizá-la com o propósito de desenvolver um método alternativo de quantificação do nitrito.

Estudos de otimização

Conforme mostra a Figura 2, verifica-se que a redução catalítica do nitrito em uma mistura KCl 0,1 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, ocorreu de forma satisfatória sobre o EPC preparado com parafina sólida como aglutinante. Entretanto, neste caso, o eletrólito de suporte utilizado apresenta elevada acidez, o que é uma desvantagem para o procedimento analítico, levando-se em conta os riscos que a metodologia traria para o analista. O contato direto com as soluções de ácido sulfúrico pode produzir lesões e queimaduras químicas

na pele, devido ao poder oxidante e desidratante deste ácido [38]. Desta forma, foram realizados estudos voltamétricos em diferentes eletrólitos de suporte, visando encontrar um eletrólito de suporte que apresentasse menor acidez, mas que ainda fosse apropriado para que a catálise da redução do nitrito pelo íon [Fe(CN)₆]⁴⁻ ocorresse.

Os primeiros eletrólitos de suporte avaliados foram soluções aquosas de KCl, KNO₃ e tampão acetato (pH = 4,75), todos na concentração de 0,1 mol L⁻¹. Entretanto, não foi observado efeito catalítico do íon [Fe(CN)₆]⁴⁻ sobre a redução do nitrito em nenhuma destas soluções. Diante desses resultados, optou-se por empregar o tampão BR como eletrólito de suporte, sendo o pH desse tampão ajustado em diferentes valores. A Figura 4 reúne os voltamogramas obtidos empregando o eletrólito de suporte tampão BR 0,04 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH.

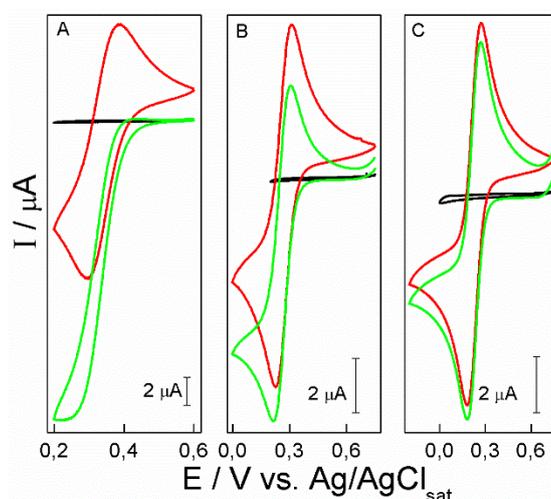


Figura 4. A) Voltamogramas cíclicos registrados com o EPC em uma solução tampão BR 0,04 mol L⁻¹ em diferentes valores de pH: A) 1,0; B) 2,0 e C) 3,0. (–) Ausência de NO₂⁻. (–) Presença de 0,5 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻. (–) Presença de 1,0 mmol L⁻¹ de NO₂⁻ e 0,5 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻. v = 50 mV s⁻¹.

Conforme mostra a Figura 4, verifica-se que o efeito catalítico mais pronunciado é observado em pH = 1,0; o que é evidenciado pela acentuada intensificação das correntes catódicas neste pH quando o NO₂⁻ é adicionado. Este resultado é concordante com o observado por Ojani *et al.* [2], os quais comprovaram que o efeito catalítico do Fe(CN)₆³⁻ sobre a redução do nitrito é maior em meio ácido. Entretanto, estes autores empregaram uma solução 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ como eletrólito de suporte. Os resultados apresentados na Figura 4 demonstram que não é necessário um meio tão ácido para que seja obtida uma resposta satisfatória para o nitrito. Com base nos resultados apresentados na

Figura 4, os estudos subsequentes foram realizados em tampão BR pH = 1,0 como eletrólito de suporte.

A resposta voltamétrica do nitrito sobre o EPC foi comparada à resposta obtida sobre um eletrodo de carbono vítreo (ECV) comercial, pois este é um material eletródico bem estabelecido e amplamente empregado, devido, principalmente, às características atrativas deste material, tais como: excelente resistência mecânica, elevada condutividade elétrica, amplo intervalo útil de potencial e elevada estabilidade química [39]. Os voltamogramas cíclicos obtidos neste estudo são apresentados na Figura 5.

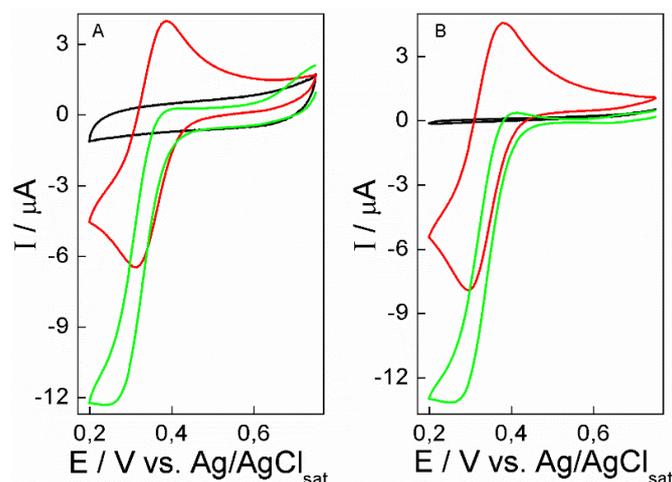


Figura 51. Voltamogramas cíclicos registrados em tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 1,0$. **A)** ECV. **B)** EPC. (–) Ausência de NO_2^- . (–) Presença de $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. (–) Presença de $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de NO_2^- e $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

Conforme observado na Figura 5, utilizando as mesmas condições experimentais, o EPC e o ECV forneceram praticamente a mesma resposta voltamétrica para a redução do nitrito. Entretanto, é importante mencionar que, comparando as correntes de fundo observadas nos voltamogramas registrados com o EPC e o ECV (curvas em preto), a corrente de fundo do EPC foi significativamente menor. Este comportamento demonstra que a parafina sólida é um excelente agente aglutinante, capaz de produzir um compósito rígido, compacto e com elevada condutividade elétrica, o que explica as baixas correntes residuais deste eletrodo. O fato de o EPC apresentar um desempenho similar ao de um eletrodo comercial de carbono vítreo é extremamente positivo, uma vez que os EPC apresentam um custo significativamente menor do que o de um ECV

comercial. Assim, verifica-se que os EPC empregados neste trabalho combinam excelente desempenho eletroquímico (comparável ao de um ECV comercial) com um custo bastante baixo, o que os torna muito atrativos para o desenvolvimento de um método voltamétrico prático e economicamente vantajoso. Com base nestes resultados, os EPC foram empregados nos estudos visando o desenvolvimento de um método voltamétrico para a quantificação de nitrito.

Uma vez estabelecido o melhor eletrólito de suporte e o melhor eletrodo de trabalho a ser utilizado, avaliou-se o efeito da concentração do mediador eletroquímico sobre o sinal voltamétrico do nitrito. Para isso, foram construídas curvas analíticas para o nitrito em diferentes concentrações do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, as quais estão reunidas na Figura 6.

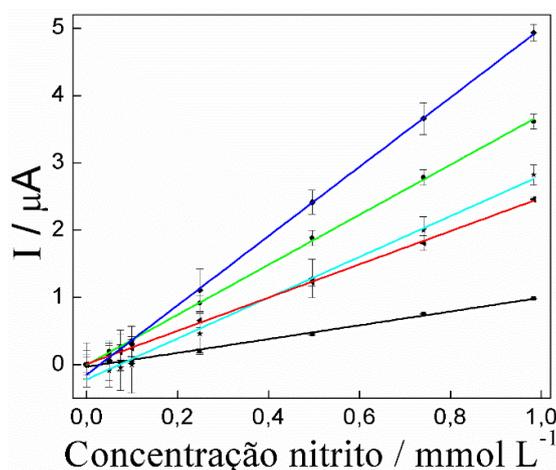


Figura 6. Curvas analíticas para o nitrito obtidas por voltametria cíclica com o EPC em tampão BR, $\text{pH} = 1,0$ em presença de diferentes concentrações do íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. (–) $0,1$; (–) $0,3$; (–) $0,5$; (–) $0,7$ e (–) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$.

A influência da concentração do mediador eletroquímico sobre o sinal analítico foi avaliada mediante o parâmetro de sensibilidade, o qual é expresso pelo coeficiente angular da curva analítica. Desta forma, observa-se claramente por meio da Figura 6 que a maior sensibilidade para o nitrito é obtida na presença de $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Portanto, esta foi a concentração escolhida do mediador eletroquímico e utilizada nos estudos posteriores.

Curva analítica

A partir das condições previamente otimizadas, registraram-se voltamogramas cíclicos em diferentes concentrações de nitrito. Estes voltamogramas foram utilizados para construir uma curva analítica, sendo os resultados apresentados nas Figuras 7A e 7B.

A Figura 7B mostra uma relação linear entre os valores de corrente de pico catódica (i_{pc}) e a concentração de nitrito na faixa de $0,05$ a $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ de acordo com a equação: $-I_p(\mu\text{A}) = -0,1813 + 3,9416 C_{\text{nitrito}} (\text{mmol L}^{-1})$, coeficiente de correlação (r) igual a $0,9995$. Os valores de limite de detecção (LD) e

quantificação foram obtidos através das equações: $\text{LD} = (3sd/S)$ e $\text{LQ} = (10sd/S)$, sendo sd o desvio padrão obtido para o branco e S a sensibilidade, que é igual ao coeficiente angular da curva analítica. Seguindo esta metodologia, os valores de LD e LQ encontrados foram 22 e $75 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. No presente trabalho, o valor de LD calculado é muito próximo ao encontrado por Ojani *et al.* [2] que foi de $26 \mu\text{mol L}^{-1}$, utilizando o ferricianeto como mediador eletroquímico, em solução $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 , e um EPC convencional como eletrodo de trabalho. Assim, verifica-se que o EPC preparado com parafina sólida como aglutinante apresenta um desempenho superior ao de um EPC convencional para a determinação de nitrito, pois forneceu um LD ligeiramente menor mesmo em um meio menos ácido. Portanto, a utilização dos EPC preparados com parafina sólida permite que estes sejam utilizados em meio menos ácido para a determinação do nitrito sem comprometer a detectabilidade do método proposto, o que torna-o vantajoso e significativamente competitivo em relação aos outros métodos voltamétricos propostos para a quantificação de nitrito.

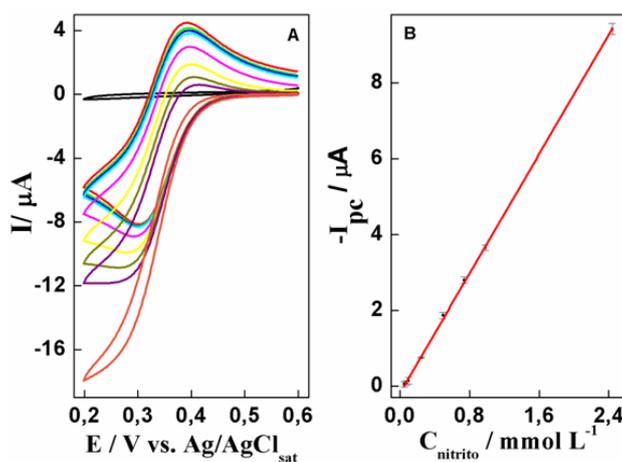


Figura 7. A) Voltamogramas cíclicos registrados com EPC em uma solução de Tampão BR $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ pH: $1,0$. (–) Ausência de NO_2^- . (–) $0,7 \text{ mmol L}^{-1}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ e (–) $0,005$; (–) $0,075$; (–) $0,100$; (–) $0,250$; (–) $0,500$; (–) $0,750$; (–) $1,000$; (–) $2,500 \text{ mmol L}^{-1}$ de nitrito. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. B) Curva analítica.

Aplicação do método

Uma amostra de água de torneira e uma de água mineral foram analisadas empregando o método proposto. Em nenhuma das amostras analisadas, foi observado o pico relativo à redução de nitrito, indicando que este íon está ausente ou se encontra em concentrações abaixo da detectável pelo método proposto. Desta forma, visando avaliar a exatidão do método desenvolvido, as amostras foram submetidas a

estudos de adição e recuperação, sendo cada uma das amostras enriquecida com dois níveis de concentração de nitrito. Para manter as propriedades químicas das amostras praticamente inalteradas para as análises voltamétricas, o tampão BR foi preparado dissolvendo-se os reagentes necessários diretamente na amostra. Desta forma, a amostra não sofre diluição significativa. Os valores de corrente de pico obtidos para as amostras enriquecidas foram substituídos na equação da reta da curva analítica, para que a determinação de nitrito fosse

realizada. Porém, seguindo este procedimento, as concentrações de nitrito obtidas foram consideravelmente inferiores aos níveis, inicialmente, adicionados, sendo, em média, obtidos percentagens de recuperação de 50 %. Esse resultado é uma clara demonstração que as amostras analisadas apresentam efeitos de matriz que alteram a resposta voltamétrica do nitrito, impossibilitando o uso da calibração por

curva analítica. Visando contornar esses efeitos de matriz, as amostras enriquecidas foram analisadas novamente, utilizando o método da adição de padrões. As amostras foram analisadas em triplicata, sendo os voltamogramas cíclicos e a curva de adição de padrão obtida para uma das amostras enriquecidas apresentados nas Figuras 8A e 8B, respectivamente.

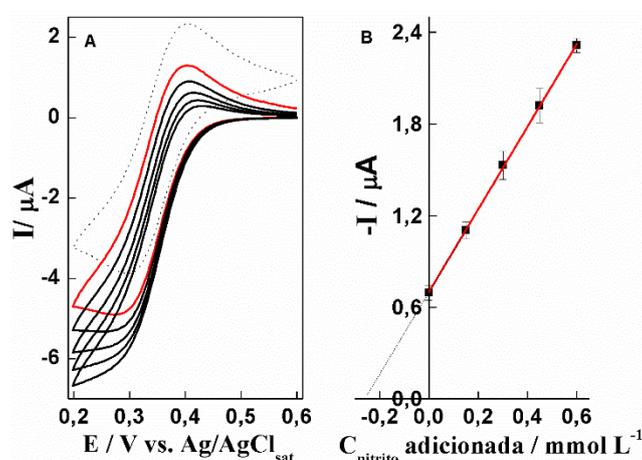


Figura 8. A) Voltamogramas cíclicos registrados com EPC em uma amostra de água de torneira contendo tampão BR 0,04 mol L⁻¹ pH: 1,0. (---) Presença de 0,7 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻. Presença de 0,7 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]³⁻ e (—) amostra enriquecida com 249 μmol L⁻¹ de nitrito. (—) Sucessivas adições de 150 μmol L⁻¹ de nitrito. $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$. B) Curva de adição de padrão.

Para essa amostra, a curva de adição de padrão foi linear de acordo com a seguinte equação: $-I_p(\mu\text{A}) = 0,7352 + 2,746 C_{\text{nitrito}} (\text{mmol L}^{-1})$, $r^2 = 0,999$. Assim, verifica-se uma diminuição de cerca de 30 % no coeficiente angular desta curva em relação ao coeficiente angular obtido para a curva analítica, o que confirma que esta amostra apresenta efeitos de matriz que diminuem a sensibilidade do método em relação à obtida quando são utilizados padrões de nitrito em água

ultrapura (curva analítica, Figura 7B). O comportamento observado para esta amostra também foi observado para a amostra de água mineral. Assim, para que o método possa ser aplicado, é necessário que seja utilizada a calibração por adição de padrões. A Tabela 1 apresenta os resultados das análises das amostras enriquecidas com nitrito, utilizando a calibração por adição de padrões.

Tabela 1. Resultados dos estudos de adição e recuperação de nitrito em amostras de água.

Amostra	NO ₂ ⁻ adicionado/ μmol L ⁻¹	NO ₂ ⁻ recuperado*/ μmol L ⁻¹	Erro relativo/ %	sd	RSD**	% recuperada
Torneira	75,0	75,5 ± 17	+0,7	7,0	9,3	101 ± 22
	249	260 ± 20	+4,4	8,0	3,1	104 ± 8
Mineral	75,0	73,5 ± 9	-2,0	3,6	4,9	98 ± 12
	250	253 ± 10	0,1	4,0	1,6	101 ± 4

*Valores expressos na forma (valor médio ± intervalo de confiança). Grau de confiança de 95 % e dois graus de liberdade, situação para qual $t = 4,3$ [40]. **Desvio padrão relativo

As amostras foram enriquecidas com dois níveis de nitrito, sendo o menor deles igual ao LQ do método. Para as duas amostras analisadas e para os dois

níveis de enriquecimento, verifica-se que o intervalo de confiança sempre contém o teor de nitrito adicionado. Isso indica que não existem diferenças estatísticas entre

a concentração de nitrito adicionada e a recuperada, considerando um grau de confiança de 95 %. Desta forma, neste grau de confiança, não foram encontradas evidências de erros sistemáticos no método proposto. Consequentemente, as porcentagens de recuperação foram sempre próximas a 100 %. Os resultados reunidos na Tabela 1, também demonstram que o método proposto apresenta exatidão satisfatória. Além disso, estes resultados mostram que os efeitos de matriz apresentados pelas amostras de água são eficientemente contornados quando é utilizada a calibração pelo método de adição de padrões. Verifica-se que a precisão apresentada pelo método proposto também é satisfatória, o que é demonstrado pelos valores relativamente baixos de desvio padrão relativo (RSD). Portanto, os resultados apresentados na Tabela 1 indicam que o método proposto pode ser utilizado para verificar se águas minerais e de abastecimento estão contaminadas com nitrito.

4. CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi desenvolvido um método voltamétrico para a quantificação de nitrito baseado na redução deste ânion, utilizando o íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ como mediador eletroquímico em meio ácido. O método desenvolvido mostrou-se simples, sensível e de baixo custo, permitindo que o nitrito seja quantificado com elevada confiabilidade em amostras de água de abastecimento e água mineral, desde que a calibração seja realizada pelo método de adição de padrões. Foi verificado que o EPC preparado com parafina sólida como aglutinante apresentou baixas correntes residuais e excelente resposta voltamétrica para o nitrito, sendo esta comparável à resposta obtida com um eletrodo de carbono vítreo comercial. O excelente desempenho dos EPC empregados neste trabalho permitiu que a determinação de nitrito fosse realizada em um meio menos ácido do que o previamente descrito na literatura, o que é vantajoso, pois torna o método mais prático e mais seguro. Assim, pode-se concluir que os EPC preparados com parafina sólida como aglutinante combinam excelentes propriedades mecânicas e eletroquímicas com baixo custo e facilidade de preparo, tornando-os atrativos para a determinação de nitrito em amostras de água, por meio da redução deste ânion catalisada pelo íon $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, sendo esta uma forma mais seletiva para a determinação do nitrito do que os métodos baseados na oxidação deste ânion.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPEMIG (Processo: APQ-02497-12 e APQ-01557-13) pelos recursos concedidos ao grupo de pesquisa. Lauro A. P. Filho agradece a Capes pela bolsa de mestrado concedida.

6. REFERÊNCIAS E NOTAS

- [1] Ramos, L. A.; Cavalheiro, C. C. S.; Cavalheiro, E. T. G. *Quim. Nova*, **2006**, *29*, 1114. [[CrossRef](#)]
- [2] Ojani, R.; Raof, J.; Zarei, E. *Electrochim. Acta*, **2006**, *52*, 753. [[CrossRef](#)]
- [3] Baird, C.; Cann, M.; Química ambiental, 4ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- [4] Souza, P. A.; Faleiros, R. R. S. Souza, H. B. A. *Alim. Nutr.* **1990**, *2*, 27.
- [5] Brasil. Ministério da Saúde, **Portaria nº 2.914** de 12 de dezembro de 2011. Disponível em: <http://bvsms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.html>. Acesso em setembro, 2014.
- [6] Brasil. Ministério da agricultura, Pecuária e Abastecimento, **Portaria nº 59** de 19 de março de 2009. Disponível em: <<http://www.tuv-sud.com.br/uploads/images/1401819075227662290092/ministerio-da-agricultura-fisico-quimica-animal-e-agua-escopo.pdf>>. Acesso em outubro, 2014.
- [7] Tsikas, D. *J. Chromatogr. B*, **2007**, *851*, 51. [[CrossRef](#)]
- [8] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R.; Fundamentos de Química Analítica, 8ª Ed. São Paulo: Cengage Learning, 2008.
- [9] Garbellini, G. S.; Pedrosa, V. A.; Salazar-Banda, G. R.; Avaca, L. A. *Quim. Nova*, **2007**, *30*, 2025. [[CrossRef](#)]
- [10] Palanisamy, S.; Karupiah, C.; Chen, S. M.; Periakaruppan, P. *J. Electroanal. Chem.* **2014**, *727*, 34. [[CrossRef](#)]
- [11] Yang, Y. J.; Li, W. *Biosens. Bioelectron.* **2014**, *56*, 300. [[CrossRef](#)]
- [12] Astorga, P.; Canales, C.; Antilén, M.; Ramírez, G. *International J. Electrochem. Sci.* **2014**, *9*, 109.
- [13] Wu, Y. Y.; Li, V.; Dou, Z. Y.; Cui, L. L.; Liu, D. J.; He, X. Q. *J. Solid State Electr.* **2014**, *18*, 2625. [[CrossRef](#)]
- [14] Ojani, R.; Raof, J. B.; Norouzi, B. *Electroanalysis*, **2008**, *20*, 1996. [[CrossRef](#)]
- [15] Casella, I. G.; Contursi, M. *Electrochim. Acta* **2014**, *138*, 447. [[CrossRef](#)]
- [16] Ojani, R.; Raof, J. B.; Zamani, S. *Appl. Surf. Sci.* **2013**, *271*, 98. [[CrossRef](#)]
- [17] Moheimanian, N.; Raof, J. B.; Safavi, A.; Ojani, R. *J. Iran. Chem. Soc.* **2014**, *11*, 1217.
- [18] Amertharaj, S.; Hasnat, M. A.; Mohamed, N. *Electrochim. Acta*, **2014**, *136*, 557. [[CrossRef](#)]
- [19] Jensen, O. W.; Jensen, B. W. *Electrochem. Commun.* **2014**, *43*, 98. [[CrossRef](#)]

- [20] Orain, C.; Gutierrez, A. G. P.; Evoung, F. E.; Charles, C.; Cosquer, N.; Gomila, A.; Conan, F.; Mest, Y. L.; Poul, N. L. *Electrochem. Commun.* **2013**, *34*, 204. [[CrossRef](#)]
- [21] Junior, S. G. Preparação, caracterização e aplicações eletroanalíticas de silsesquioxanos e dendrímeros modificados suportados na superfície da sílica gel. [Master's thesis.] Ilha Solteira, Brasil: Universidade Estadual Paulista, 2010.
- [22] Chen, S.-M.; Liou, C.-Y.; Balamurugan, A.; Thangamuthu *Electroanalysis*, **2009**, *21*, 919. [[CrossRef](#)]
- [23] Pournaghi-Azar, M. H.; Dastango, H.; Fadakar, R. *Biosens. Bioelectron.* **2010**, *25*, 1481. [[CrossRef](#)]
- [24] Silva, R. A. B. Caracterizações e aplicações analíticas de eletrodos compósitos modificados com Azul da Prússia e determinações simultâneas em sistemas de análise por injeção em batelada empregando somente um eletrodo de trabalho. [Doctoral dissertation.] Uberlândia, Brasil: Universidade Federal de Uberlândia, 2012.
- [25] Aleixo, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas, Instituto de Química de Campinas, São Paulo. Disponível em: <<http://chemkeys.com/br/wp-content/themes/chemkeysbr/articleI.php?u=dm9sdGFtZXRYaWEtY29uY2VpdG9zLWUtdGVjbmljYXM=>>>. Acesso em novembro, 2013.
- [26] Prabakar, S. J. R.; Narayanan, S. S. *Electroanalysis*, **2009**, *13*, 1481. [[CrossRef](#)]
- [27] Svancara, I.; Vytras, K.; Kalcher, K.; Walcarius, A.; Wang, J. *Electroanalysis*, **2009**, *21*, 7. [[CrossRef](#)]
- [28] Svancara, I.; Walcarius, A.; Kalcher, K.; Vytras, K. *Cent. Eur. J. Chem.* **2009**, *7*, 598. [[CrossRef](#)]
- [29] Svancara, I.; Kalcher, K.; Walcarius, A.; Vytras, K.; *Electroanalysis with Carbon Paste Electrodes*, CRC Press: New York, 2012.
- [30] Petit, C.; Gonzalez-Cortes, A.; Kauffmann, J. M. *Talanta*, **1995**, *42*, 1783. [[CrossRef](#)]
- [31] Petit, C.; Kauffmann, J. M. *Anal. Proc. Incl. Anal. Commun.* **1995**, *32*, 11. [[CrossRef](#)]
- [32] Silva, D. H.; Costa, D. A.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, *22*, 1727. [[CrossRef](#)]
- [33] Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; Padilha, P. M.; Stradiotto, N. R. *Talanta*, **2007**, *71*, 771. [[CrossRef](#)]
- [34] Takeuchi, R. M.; Santos, A. L.; Padilha, P. M.; Stradiotto, N. R. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, *584*, 295. [[CrossRef](#)]
- [35] Costa, D. A.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. L. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2011**, *6*, 6410.
- [36] Monteiro, S. P.; Ribeiro, L. A. R.; Fonseca, W. T.; Takeuchi, R. M.; Santos, A. S. *Orbital: Electron. J. Chem.* **2014**, *6*, 29. [[Link](#)]
- [37] Bard, A. J.; Faulkner, L. R.; *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2^a Ed. Germany: Wiley, 2000.
- [38] CETESB. Divisão de Toxicologia, Genotoxicidade e Microbiologia Ambiental. Agosto de 2010. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/fit/acido_sulfurico.pdf>. Acesso em novembro, 2013.
- [39] Azevedo, A. F.; Ferreira, N. G. *Quim. Nova*, **2006**, *29*, 129. [[CrossRef](#)]
- [40] Miller, J. N.; Miller, J. C.; *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*, 4^a Edición, Madrid: Prentice Hall, 2002.