



Acta Scientiarum. Technology

ISSN: 1806-2563

eduem@uem.br

Universidade Estadual de Maringá
Brasil

Antônio Lindino, Cleber; Luiz Meotti, Maurício; Massing Meotti, Patrícia; Gonçalves Junior, Affonso Celso

Determinação de fosfato por eletrodos modificados com quitosana

Acta Scientiarum. Technology, vol. 33, núm. 3, 2011, pp. 323-329

Universidade Estadual de Maringá
Maringá, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=303226532009>

- ▶ Como citar este artigo
- ▶ Número completo
- ▶ Mais artigos
- ▶ Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica

Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

Determinação de fosfato por eletrodos modificados com quitosana

Cleber Antônio Lindino^{1*}, Maurício Luiz Meotti¹, Patrícia Massing Meotti¹ e Affonso Celso Gonçalves Junior²

¹Departamento de Química, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Rua da Faculdade, 645, 85903-000, Toledo, Paraná, Brasil.

²Centro de Ciências Agrárias, Universidade Estadual do Oeste do Paraná, Marechal Cândido Rondon, Paraná, Brasil. *Autor para correspondência. E-mail: cleberlindino@yahoo.com.br

RESUMO. A utilização de biomassas como membranas seletivas à espécies químicas em eletrodos modificados tem avançado muito nos últimos anos, com a quitosana sendo um material barato, versátil e disponível como modificador. Este trabalho descreve a construção de um eletrodo modificado com quitosana como um sensor aos íons fosfato. Foram estudadas diferentes metodologias de preparação desses eletrodos, sendo que o construído com microesferas de quitosana e trocador iônico nitrato foi o mais eficiente, com correlação acima de 0,99 e faixa linear de concentração de fosfato entre $5,1 \times 10^{-5}$ a $1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Não há interferência significativa de íons iodeto e brometo, mas os íons cloreto apresentam pequena interferência.

Palavras-chave: sensor, troca iônica, fosfato.

ABSTRACT. Chitosan modified electrodes for phosphate determination. The use of biomass as selective membranes for chemical species in modified electrodes has been advancing in the last few years, with chitosan being a cheap, versatile and available material. This work describes the construction of an electrode modified with chitosan with a sensor to the phosphate ions. Different methodologies of preparation of these electrodes were studied, whereas the one built with chitosan microspheres and ionic conductor nitrate was the most efficient, with correlation above 0.99 and linear curve between 5.1×10^{-5} to 1.3×10^{-3} mol L⁻¹. There is no significant interference of iodide and bromide ions, but the chloride ions present small interference.

Keywords: sensor, ionic change, phosphate.

Introdução

Um sensor eletroquímico modificado é construído, adicionando-se espécies quimicamente ativas imobilizadas no substrato do eletrodo, com o objetivo de se controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A grande vantagem desses métodos eletroanalíticos é o baixo ou nenhum consumo de reagentes, o que propicia menor custo nas análises e pequeno impacto ambiental causado pelos resíduos químicos gerados (WANG, 1991).

A utilização de biomassas como membranas seletivas a espécies químicas em eletrodos modificados é um campo muito promissor. Entre elas, a quitina é a segunda principal fonte de biomassa - produzida por uma grande variedade de animais marinhos, insetos e fungos, e a maior parte da produção de quitina é proveniente de exoesqueletos de animais marinhos (ROBERTS, 1992). A reação de desacetilação da quitina em quitosana é um processo extremamente importante e este biopolímero pode ser utilizado como adsorvente na forma de flocos, pó ou microesferas. Neste caso, a protonação dos grupos amino torna esse

material adequado para o uso como trocador iônico (VALENTINI et al., 2000; VITALI et al., 2008).

As estruturas da quitina e da quitosana são constituídas por unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranose e 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranose, unidas por ligações glicosídicas β. Entretanto, os polímeros diferem quanto à proporção relativa dessas unidades e quanto à solubilidade. Na estrutura da quitina, que é insolúvel na maioria dos solventes testados, predominam unidades de 2-acetamido-2-deoxi-D-glicopiranose enquanto que quitosana, que é predominantemente formada por unidades de 2-amino-2-deoxi-D-glicopiranose, é solúvel em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos (GOOSEN, 1996; ROBERTS, 1992).

Ressalta-se que a quitosana é considerada suporte ideal para a imobilização de enzimas, pelo grande percentual de grupos amino e hidroxila disponíveis em sua estrutura química (GOOSEN, 1996). Ela apresenta facilidade para formação de gel, é hidrofílica, biodegradável, biocompatível e antibactericida (OLIVEIRA; VIEIRA, 2006). Como agente reticulante para a quitosana, pode-se utilizar o

glutaraldeído, pois possui propriedades bifuncionais que ativam os grupos amino da quitosana. O glutaraldeído reage com os grupos NH₂ da quitosana, formando uma rede polimérica, na qual a espécie de interesse está aprisionada entre os interstícios formados. Além disso, existe a possibilidade de a espécie encontrar-se ligada em uma das extremidades do glutaraldeído. Assim, a reticulação propicia maior estabilidade e resistência física à rede polimérica da quitosana e melhora a intercalação da espécie de interesse na matriz. Diversos trabalhos na literatura utilizam a quitosana como modificador em eletrodos eletroquímicos (GUO et al., 2009; XIE et al., 2008; WANG et al., 2009; YANG et al., 2004; ZHANG et al., 2008). Um biossensor à glicose foi preparado por Wang et al. (2009) com a enzima glicose oxidase incorporada em filmes de quitosana e hexacianoferratos. Em condições ótimas foi obtida uma relação linear entre a corrente catalítica e a concentração de glicose, para a faixa de 2,0 x 10⁻⁶ a 4,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, com limite de detecção de 3,9 x 10⁻⁷ mol L⁻¹. Zhang et al. (2008) preparam um eletrodo amperométrico para hemoglobina, com um sistema nanotubo de carbono-quitosana-óxido de cério, utilizando a detecção de peróxido de hidrogênio entre 5,0 x 10⁻⁶ a 4,6 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, com limite de detecção de 6,5 x 10⁻⁷ mol L⁻¹.

A determinação de fosfato tem sido um parâmetro importante em diferentes matrizes e inúmeras técnicas têm sido utilizadas, dependendo das características da amostra, do limite de detecção desejado, da presença de interferentes e confiabilidade dos resultados. Apesar do número elevado de métodos disponíveis, há necessidade de métodos que permitam medidas *in situ* e que minimizem o uso de reagentes e evitem geração de resíduos químicos.

Este trabalho descreve a utilização de quitosana como material ativo em eletrodos modificados potenciométricos para a determinação de íons fosfato em solução.

Material e métodos

Os reagentes utilizados foram de grau de pureza analítico. A água foi purificada por destilação simples e por osmose reversa (ADAMO, condutividade da água de 0,62 µS cm⁻¹). O controle de temperatura foi feito com banho-maria Termostatizado ADAMO 50/10. Para as medidas potenciométricas, utilizou-se um potenciômetro Digimed D20 com impedância de entrada de 10¹³ Ω. Para as medidas voltamétricas, utilizou-se um potenciómetro Microquímica PG – 01 com célula eletroquímica com camisa de circulação

de água termostatizada. Utilizaram-se eletrodos de Ag/AgCl/KCl saturados com referência e platina como eletrodos de trabalho e auxiliares.

A quitina foi extraída de cascas de camarão secas e trituradas via imersão em meio de HCl 2 mol L⁻¹ durante 5h. O material foi então lavado com água em abundância até pH neutro e posteriormente seco a 70°C por um período de 48h. A massa seca foi novamente imersa em 1.000 mL de HCl 2 mol L⁻¹ por 48h, sob agitação. O material foi então novamente lavado com água em abundância até pH neutro e para eliminação das proteínas o material foi colocado em contato com 1.000 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ durante 12h, a 80°C, sob refluxo. A operação de extração com álcali foi repetida por mais duas vezes e finalmente o material foi lavado sequencialmente com água até pH neutro, etanol e éter etílico e seco a 60°C por 24h.

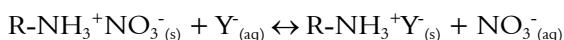
A transformação da quitina em quitosana, por meio da desacetilação, é um processo extremamente importante, pois este biopolímero pode ser utilizado como adsorvente na forma de flocos, pó ou microesferas. A protonação dos grupos amino torna esse material adequado para o uso como trocador iônico. A quitina foi submetida à reação de desacetilação em um meio reacional composto por uma solução que continha 526,0 g de KOH num sistema solvente etanol/etilenoglicol (240 mL de etanol + 240 mL de etilenoglicol). Esse sistema foi mantido em refluxo por 2h sob atmosfera de nitrogênio a 120°C. O meio reacional quase anidro foi mantido em atmosfera inerte para se evitar a despolimerização da quitosana. A amostra obtida foi lavada com água destilada e posteriormente seca a 70°C por 36h. Em seguida, a quitosana foi purificada por dissolução em ácido acético 3% (v/v) e filtração para eliminação de resíduos insolúveis. Em seguida, o material obtido foi seco num Mini Spray Dryer de marca Büchi (modelo B-191), obtendo-se partículas de aproximadamente 25 µm. A massa de quitosana obtida representa aproximadamente 16% da massa inicial de cascas de camarão.

O grau de desacetilação (ou porcentagem de grupos amino) foi determinado por titulação condutométrica (DOMSZY et al., 1985), empregando-se um condutivímetro Micronal - modelo B 330 e um titulador automático Schott Geräte - modelo T 80/20. A quitosana utilizada neste trabalho tem as seguintes características: grau de desacetilação de 90%, pH a 1% em água variando entre 7,0 a 9,0 e teor de cinzas de 1% (determinado por gravimetria em mufla a 900°C).

As medidas de seletividade da quitosana foram realizadas por meio de isotermas de adsorção

(GONÇALVES JÚNIOR, 2003; LAUS et al., 2006) para os íons Cl^- , Br^- , I^- e H_2PO_4^- e, para o Cl^- , também por medidas potenciométricas, calculando-se o coeficiente de seletividade potenciométrico, utilizando-se a metodologia do potencial equivalente (matched-potential) (GADZEKPO; CHRISTIAN, 1984).

Os grupos responsáveis pela interação iônica com os ânions neste experimento são os grupos amino protonados ($-\text{NH}_3^+$), tendo como contra íon trocável o NO_3^- . As interações da quitosana com soluções dos haletos e dihidrogenofosfato estudados neste trabalho podem ser expressas por meio da equação:



em que:

Y são os ânions Cl^- , Br^- , I^- e H_2PO_4^- .

Amostras de microesferas reticuladas e convertidas para a forma $\text{R}-\text{NH}_3^+ \text{NO}_3^-$ foram colocadas em contato com concentrações crescentes de solução dos ânions. O pH de 6,2 e a força iônica (5×10^{-3} mol L⁻¹ em KNO_3) foram mantidos constantes e, após se estabelecer o equilíbrio de adsorção, a concentração dos ânions foi determinada no sobrenadante, empregando-se a Equação 1:

$$q = \frac{(\text{C}_0 - \text{C}_{eq})V}{m} \quad (1)$$

Na qual q é a quantidade do ânion adsorvida na superfície do trocador, C_0 é sua concentração inicial, C_{eq} é a concentração de equilíbrio, V é o volume de solução empregada no processo de adsorção em litros e m é a massa da quitosana em gramas.

Utilizou-se o pH de 6,2 para simulação da solução de solo, uma das maiores aplicações da determinação de fosfato. Na solução do solo, o fósforo está presente como íons ortofosfato (H_2PO_4^- ou HPO_4^{2-}). Via de regra, o íon H_2PO_4^- é considerado, de certo modo, mais assimilável pelos vegetais, e esta forma estará predominante em classes de pH entre 4,0 a 6,0 (RAIJ et al., 2001).

Para a obtenção das isotermas foram preparadas soluções-estoque com concentrações de 5×10^{-3} mol L⁻¹ dos ânions cloreto, brometo, iodeto e fosfato. Foram adicionados em frascos diferentes volumes da solução estoque, no intervalo entre 5 a 45 mL, e o volume final foi aferido para 50 mL.

Amostras de quitosana reticulada (100 mg) foram colocadas em contato com os diferentes volumes de solução que continha a concentração variável do ânion desejado. Após o equilíbrio, foram retiradas amostras para determinação dos anions cloreto, brometo e iodeto por titulação de precipitação (método

de Fajans). O íon fosfato foi determinado por espectroscopia na região do visível em 720 nm, por meio do método que envolve o molibdato de amônio e o ácido ascórbico (MURPHY; RILEY, 1962).

Foram preparados eletrodos modificados por duas metodologias principais.

Inicialmente, realizou-se a polimerização eletroquímica da quitosana (WU et al., 2002), aplicando-se uma voltagem de 2,5 V durante 20 min. sobre eletrodos de placa de Nióbio ($A = 3,07 \text{ cm}^2$) imersos em solução de quitosana a 1,5% (m v⁻¹) em ácido acético 5% (v v⁻¹). A deposição de um filme fino de quitosana ocorreu no cátodo. O eletrodo de Nb modificado com quitosana permaneceu 24h em solução de KNO_3 0,10 mol L⁻¹ para estabilização e condicionamento. Em seguida, realizaram-se testes da resposta eletroquímica deste eletrodo em soluções de KNO_3 0,10 mol L⁻¹, adicionando-se alíquotas de solução de H_2PO_4^- (Merck) 0,05 mol L⁻¹.

A quitosana foi reticulada, colocando-a em contato com uma solução de glutaraldeído 2,5% (m v⁻¹), utilizando-se a relação de 1,5 mL de solução de glutaraldeído por grama de quitosana. A mistura foi mantida sob agitação por 18h à temperatura de 25,0°C. O material foi lavado com água purificada por osmose reversa para se retirar o excesso de agente reticulante e foi seco em estufa a 45,0°C, por 18h, obtendo-se duas formas físicas: em pó e em microesferas.

A conversão do trocador aniônico RNH_2 para $\text{RNH}_3^+ \text{NO}_3^-$ foi realizada, colocando-se a quitosana em contato com solução de HNO_3 1,0 mol L⁻¹ durante 24h sob agitação lenta. Após este período, a quitosana foi lavada com água purificada por osmose reversa.

Também foi estudada a quitosana convertida em $\text{RNH}_3^+ \text{HCO}_3^-$ segundo o procedimento: para cada volume de microesferas ou quitosana em pó, prepararam-se cinco volumes de NaHCO_3 1,0 mol L⁻¹ com pH aferido a 8,5. Colocou-se a quitosana em contato com 1/3 da solução de NaHCO_3 até se eliminar totalmente o CO_2 (aproximadamente 1h). Em seguida, transferiu-se a quitosana para um tubo de percolação no qual foi transferido o restante da solução de NaHCO_3 por 2,5h. Em seguida, percolou-se lentamente água purificada por osmose reversa.

Para o preparo desses eletrodos foram usadas ponteiras plásticas de pipetas automáticas, com a ponta inferior contendo um tampão com papel filtro para conter a quitosana (SILVA; SOUZA, 1998). Em seguida, adicionou-se pó ou microesferas de quitosana (com mesma massa) e, na sequência, foram colocados dentro das ponteiras uma solução $1,0 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de KNO_3 e um fio de cobre para o contato elétrico. A parte superior do eletrodo foi fechada com cola quente.

Nas medidas do efeito do oxigênio na resposta do eletrodo, utilizaram-se nitrogênio (AGA, 99,5%) e

oxigênio atmosférico, aproximadamente 21%, por bombeamento com bomba de aquário convencional com fluxo de ar de $8,6 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

Para as medidas potenciométricas, utilizou-se um potencioscópio Microquímica, com célula eletroquímica de três eletrodos e eletrodos de Ag/AgCl/KCl (sat) como referência, platina como auxiliar.

Resultados e discussão

A Figura 1 ilustra a faixa dinâmica de trabalho do eletrodo de Nióbio modificado com quitosana, com equação de reta $\hat{y} = 177,6487 - 9747,645 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$ com coeficiente de correlação de 0,9976. O limite de detecção foi de $9,6 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

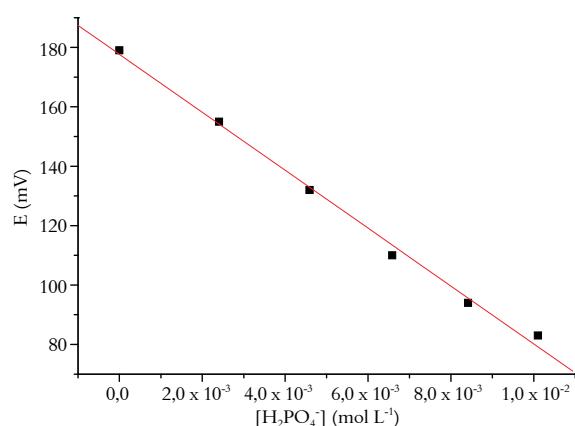


Figura 1. Resposta potenciométrica do eletrodo modificado com quitosana eletropolimerizada em placa de Nióbio em relação à variação na concentração de H_2PO_4^- (em $\text{KNO}_3 0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Temperatura de $25,0^\circ\text{C}$.

Apesar da correlação linear encontrada, a resposta potenciométrica do eletrodo não se manteve estável, pois as medidas posteriores mostraram um declínio acentuado na resposta, com oscilação nos valores de potencial medido, dificultando a leitura. Também se observaram a rápida deterioração do filme de quitosana e a ocorrência de rachaduras e descamação. Um novo processo de limpeza do eletrodo foi realizado, seguido de nova polimerização, mas os problemas persistiram.

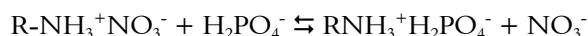
A Tabela 1 ilustra os resultados dos eletrodos modificados com quitosana em pó ou em microesferas, com diferentes trocadores iônicos.

Tabela 1. Características dos eletrodos modificados com quitosana de acordo com a forma física e o trocador iônico

Eletrodo modificado de quitosana	Correlação	Faixa linear de trabalho (mol L^{-1})
pó com trocador NO_3^-	0,9902	$1,3 \times 10^{-5} \text{ a } 5,1 \times 10^{-4}$
microesferas com trocador NO_3^-	0,9959	$5,1 \times 10^{-5} \text{ a } 1,3 \times 10^{-3}$
microesferas com trocador HCO_3^-	0,9910	$5,0 \times 10^{-5} \text{ a } 1,2 \times 10^{-3}$

O intervalo de concentração de H_2PO_4^- na qual a resposta potenciométrica é linear para o eletrodo com quitosana em pó é menor quando comparado com o eletrodo com quitosana sob a forma de microesferas, provavelmente à menor quantidade de sítios ativos de troca iônica disponíveis.

Verificou-se que o tipo de contra íon presente na estrutura da quitosana não provoca diferenças significativas nos resultados. Contudo, o eletrodo preparado com trocador iônico baseado em hidrogenocarbonato mostra estabilidade menor no sinal analítico e um tempo de resposta maior (90 s) que o verificado para o trocador iônico nitrato (60 s). Optou-se, assim, por se utilizar como trocador na estrutura da quitosana o íon nitrato, inclusive pela facilidade de preparação. O limite de detecção estimado para o eletrodo com microesferas e trocador nitrato é de $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. O equilíbrio de troca proposto é:



As medidas de potencial de circuito aberto foram realizadas por meio da metodologia da adição de analito, com adições sucessivas de solução-padrão de fosfato na forma $\text{H}_2\text{PO}_4^- 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em uma solução de $\text{KNO}_3 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (eletrólito de suporte), após prévia desoxigenação com nitrogênio. Mediú-se o potencial imediatamente antes de cada inserção de nova adição de padrão.

A Figura 2 apresenta a variação no sinal analítico do potencial de circuito aberto com a adição de alíquotas do padrão de fosfato.

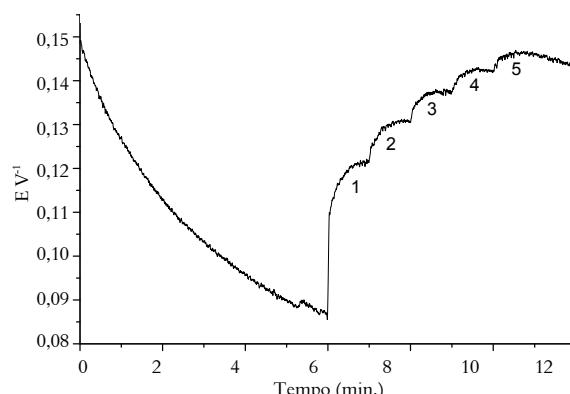


Figura 2. Variação do potencial de circuito aberto do eletrodo de quitosana com a adição de solução-padrão de $\text{H}_2\text{PO}_4^- 0,10 \text{ mol L}^{-1}$. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl sat; temperatura de $25,0^\circ\text{C}$; solução desoxigenada. Itens 1 a 5 referem-se a alíquotas de $0,6 \text{ mL}$ do padrão adicionadas.

Na Figura 3 é apresentada a curva analítica para o eletrodo modificado com quitosana.

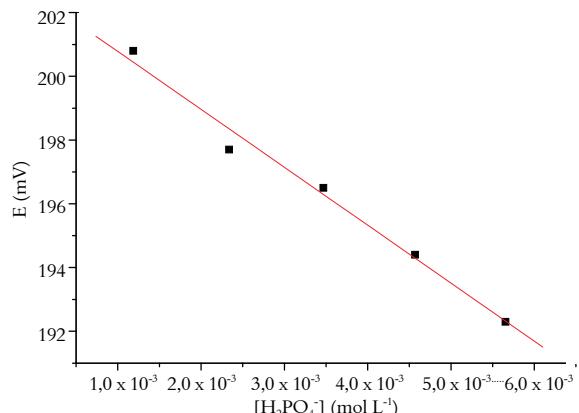


Figura 3. Resposta potenciométrica do eletrodo de quitosana em célula eletroquímica de três eletrodos em soluções desoxigenadas. Temperatura = 25°C. Eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl(sat) e eletrodo auxiliar de platina. Coeficiente de correlação de 0,9928 e equação da reta de $\hat{y} = 202,6008 - 1818,09801 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$.

O que se observou foi a melhora significativa do sinal potenciométrico, tanto na linearidade da curva analítica como na estabilidade do sinal. O sinal analítico decaiu com o tempo de uso dos eletrodos, mas pode ser recuperado, colocando-se o eletrodo em solução condicionadora de HNO₃ 1,0 mol L⁻¹. Verificou-se também que o sinal analítico obtido pelo eletrodo em célula eletroquímica de três eletrodos, via potencioscopia, é mais estável que o obtido com o potenciômetro. Isso ocorre, provavelmente, pela configuração da célula eletroquímica, com três eletrodos, uma vez que o eletrodo auxiliar serve como coletor da possível corrente não-faradaica gerada, pela eventual polarização da membrana de quitosana, evitando que esta corrente circule pelo eletrodo de referência, o que provocaria alteração no potencial com o tempo pela eletrônica mais precisa do potencioscópio, evitando-se ruídos de transientes da rede elétrica, e pela desoxigenação das soluções previamente às medidas com nitrogênio comum (AGA, 99,5 %).

Para se verificar a resposta do eletrodo modificado com microesferas de quitosana reticulada com trocador aniónico R-NH₃⁺NO₃⁻, em relação à presença de oxigênio dissolvido em solução, mediu-se o potencial de circuito aberto no potencioscópio, após o borbulhamento de gás nitrogênio N₂ e do oxigênio atmosférico na solução. O resultado pode ser visualizado na Figura 4.

A diferença de potencial medida entre a solução com e sem oxigênio é de 15 mV, o que influencia a resposta potenciométrica da quitosana, com consequente diminuição na faixa analítica linear e limitando a faixa de concentração de resposta para o analito. Esse fator pode ter provocado, nas medidas com o potenciômetro, dificuldades em se estabelecer equilíbrio de troca entre o grupo iônico na quitosana e o analito.

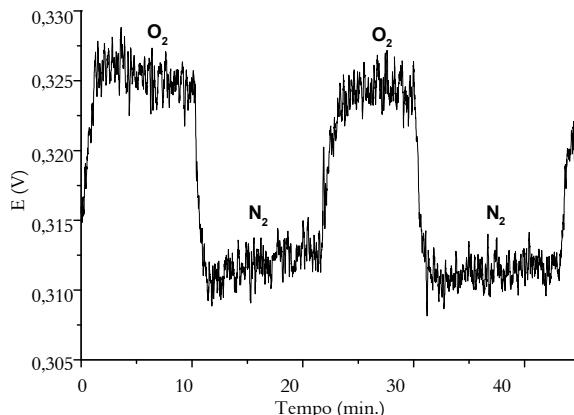


Figura 4. Variação do potencial de circuito aberto do eletrodo de quitosana com a adição de gás N₂ ou gás O₂. Temperatura de 25,0°C.

A Figura 5 ilustra as curvas de concentração da fase sólida (q) em função da concentração dos ânions na fase líquida (C_{eq}). A aplicação do modelo matemático de Langmuir é evidenciada pelo comportamento das curvas de adsorção. Este modelo considera a superfície do adsorvente sendo homogênea e com sítios idênticos de energia. Neste estudo, os grupos -NH₃⁺ foram os sítios de adsorção e os íons NO₃⁻ foram consequentemente trocados pelos ânions da solução.

A quitosana tem sido empregada na adsorção de vários substratos em solução e a análise dos dados obtidos tem sido sempre interpretada, empregando-se o modelo matemático de Langmuir. Neste estudo, as curvas de adsorção se aproximaram bastante do modelo proposto por Langmuir e, portanto, foram analisadas segundo este modelo.

A Tabela 2 apresenta as estimativas dos parâmetros a partir da regressão não-linear das isotermas.

Os resultados indicam que a quantidade máxima adsorvida (q_m) para formação da monocamada na superfície das microesferas apresentou a seguinte sequência (mmol g⁻¹): cloreto > fosfato > iodeto > brometo.

O íon cloreto é o que apresenta menor tamanho iônico da série estudada e pela pequena porosidade da superfície das microesferas, este íon pode se difundir mais facilmente na superfície interna do adsorvente, apresentando assim maior capacidade de adsorção. O coeficiente de seletividade potenciométrico, K^{pot}, para o intercorrente cloreto encontrado foi de 0,4252.

Tabela 2. Parâmetros de adsorção estimados pela regressão não-linear.

Ion	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)
Cloreto	38,3	1,1
Fosfato	68,9	0,85
Iodeto	100,3	0,79
Brometo	60,4	0,76

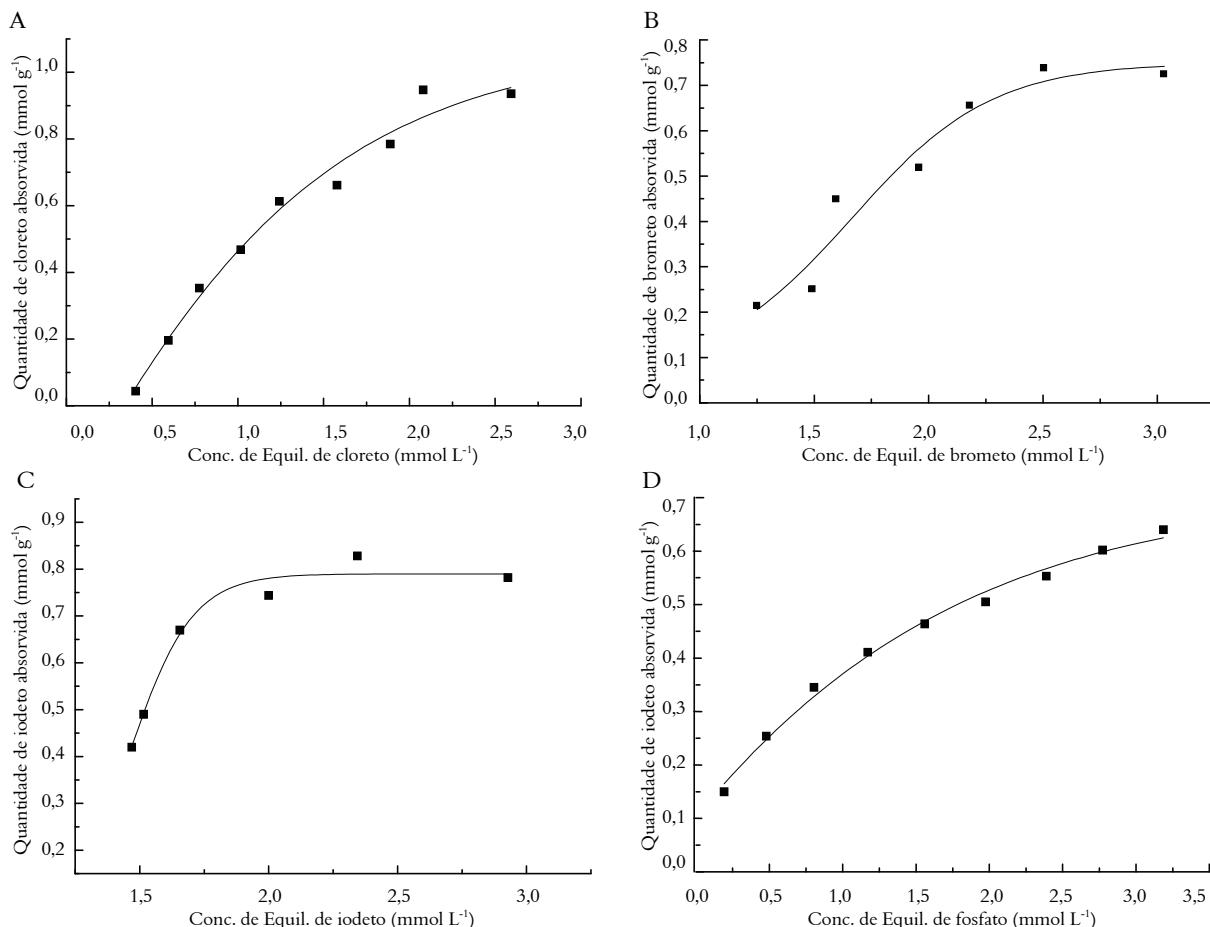


Figura 5. Isotermas de adsorção de íons Y: (a) cloreto; (b) brometo; (c) iodeto e (d) fosfato. Temperatura 25°C, tempo de contato 3h, massa de 100 mg de quitosana e velocidade de agitação 150 rpm.

Esses resultados apresentam a eficiência analítica do uso de um eletrodo baseado em quitosana para as medidas de fosfato. Uma das aplicações deste sensor pode ser destacada na determinação de fosfato em análises de solos. Para se verificar a viabilidade dessa aplicação, foram obtidas cinco amostras de Latossolo vermelho, que foram secas ao ar e passadas em peneiras com malha de 2 mm de abertura, resultando na chamada ‘terra fina seca ao ar’ (TFSA). Em seguida, alíquotas de 5 cm³ de TFSA foram colocadas em um bêquer onde se adicionaram 50 mL de solução 1,0 mol L⁻¹ de KNO₃ e deixou-se em agitador automático por 30 min. Em seguida, deixou-se decantar por 6h e retirou-se uma alíquota de 30 mL deste extrato, que foi colocada na célula eletroquímica, com os três eletrodos (trabalho: eletrodo modificado com microesferas de quitosana reticulada; referência: Ag/AgCl/KCl sat.; auxiliar: fio de platina), borbulhou-se N₂ puro por 10 min. e realizou-se a medida de potencial de circuito aberto, adicionado-se alíquotas de padrões de fosfato 5,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de H₂PO₄⁻. Calculou-se o teor de fosfato nas amostras em mg dm⁻³. A Figura 6

apresenta uma das curvas da adição-padrão de fosfato em extrato de solo.

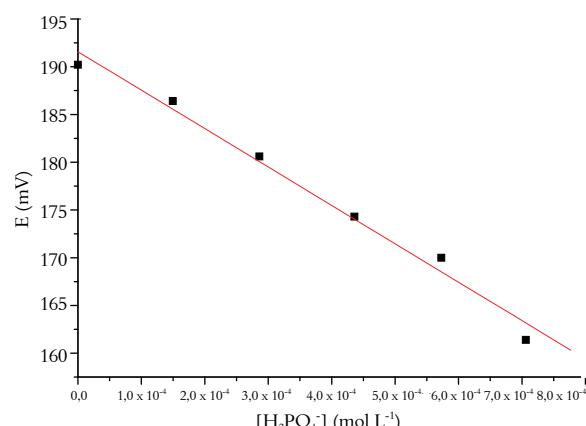


Figura 6. Resposta potenciométrica à adição-padrão de fosfato em extrato de solo. Temperatura = 25,0°C. Coeficiente de correlação de 0,9928 e equação da reta $\hat{y} = 191,57239 - 40227,72501 [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$.

A Tabela 3 ilustra os resultados obtidos. O limite de detecção, determinado por três vezes a razão entre a estimativa do desvio-padrão da equação da linha de

regressão e o coeficiente angular da curva analítica, é de $8,9 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹.

Tabela 3. Teores de fosfato obtidos pelo método proposto em diferentes amostras de solo.

Amostra solo*	Concentração de P (mg dm ⁻³)	Coefficiente de variação (%)
1	1,45 ± 0,05	3,45
2	0,92 ± 0,01	1,09
3	1,12 ± 0,01	0,89
4	0,64 ± 0,02	3,12
5	3,92 ± 0,02	0,51

*média de três replicatas.

Conclusão

Eletrodos modificados com quitosana reticulada com trocador iônico NO₃⁻ têm potencialidade em atuar como sensores na determinação de espécies de fosfato, com tempo de resposta de 60 s na faixa de concentração de fosfato entre $5,1 \times 10^{-5}$ e $1,3 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. Verificou-se que o oxigênio dissolvido pode interferir nas medidas com este eletrodo. O método de adição de analito pode ser adequado na determinação de fosfato. Este eletrodo pode ser aplicado em sistemas de análise por injeção em fluxo, no qual o eletrodo permanece em condições ideais de trabalho todo o tempo, utilizando-se a solução de acondicionamento como solução carreadora

Agradecimentos

À Fundação Araucária, pelo apoio financeiro.

Referências

- DOMSZY, J. G.; MOORE, G. K.; ROBERTS, G. A. F. The adsorption of chitosan on cellulose. In: KENNEDY, J. F. (Ed.). **Cellulose and its derivatives: chemistry, biochemistry and applications**. Chichester: E. Horwood, 1985. p. 203-205.
- GADZEKPO, V. P. Y.; CHRISTIAN, G. Determination of selectivity coefficients of ion-selective electrodes by a matched-potential method. **Analytica Chimica Acta**, v. 164, p. 279-282, 1984.
- GONÇALVES JÚNIOR, A. C. **Estudos de equilíbrio e seletividade de um trocador aniônico a base de quitosana e sua aplicabilidade para extração de fósforo disponível em solos**. 2003. Tese (Doutorado em Química)-Departamento de Química, UFSC, Florianópolis, 2003.
- GOOSEN, M. E. A. **Applications of chitin and chitosan**. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996.
- GUO, D. Y.; ZHENG, D.; MO, G. Q.; YE, J. S. Adsorptive Stripping Voltammetric Detection of Tea Polyphenols at Multiwalled Carbon Nanotubes-Chitosan Composite Electrode. **Electroanalysis**, v. 21, n. 6, p. 762-766, 2009.
- LAUS, R.; LARANJEIRA, M. C. M.; MARTINS, A. O.; FAVERE, V. T.; PEDROSA, R. C.; BENASSI, J. C.; GEREMIAS, R. Microesferas de quitosana reticuladas com tripolifosfato utilizadas para remoção da acidez, ferro (III) e manganês (II) de águas contaminadas pela mineração de carvão. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 34, 2006.
- MURPHY, J.; RILEY, J. P. A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters. **Analytica Chimica Acta**, v. 27, p. 31-36, 1962.
- OLIVEIRA, I. R. W. Z.; VIEIRA, I. C. Construção e aplicação de biosensores usando diferentes procedimentos de imobilização da peroxidase de vegetal em matriz de quitosana. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 932-939, 2006.
- RAIJ, B. V.; ANDRADE, J. C.; CANTARELLA, H.; QUAGGIO, J. A. **Análise química para avaliação da fertilidade de solos tropicais**. Campinas: Instituto Agronômico de Campinas, 2001.
- ROBERTS, G. A. F. **Chitin Chemistry**. London: The Macmillan Press, 1992.
- SILVA, R. C.; SOUZA, I. G. Eletrodos artesanais para voltametria. **Química Nova**, v. 21, n. 4, p. 477-480, 1998.
- VALENTINI, A.; LARANJEIRA, M. C. M.; FIORI, S.; FAVERE, V. T. Processo alternativo para remoção de cobre (II) e Níquel (II) de soluções aquosas utilizando cápsulas de quitosana - álcool polivinílico. **Química Nova**, v. 23, n. 1, p. 12-15, 2000.
- VITALI, L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FAVERE, V. T.; GONCALVES, N. S. Microencapsulação do agente quelante sulfoxina em microesferas de quitosana preparadas por spray drying como novo adsorvente para íons metálicos. **Química Nova**, v. 31, n. 6, p. 1400-1404, 2008.
- XIE, Z. M.; FEI, J. J.; HUANG, M. H. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Cadmium (II) at a Glassy Carbon Electrode Modified with a Nano-TiO₂/Chitosan Composite Film. **Australian Journal of Chemistry**, v. 61, n. 12, p. 1000-1005, 2008.
- WANG, J. Modified electrodes for electrochemical sensors. **Electroanalysis**, v. 3, n. 4-5, p. 255-259, 1991.
- WANG, X. Y.; GU, H. F.; YIN, F.; TU, Y. F. A glucose biosensor based on Prussian blue/chitosan hybrid film. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 24, n. 5, p. 1527-1530, 2009.
- WU, L. Q.; GADRE, A. P.; YI, H.; KASTANTIN, M. J.; RUBLOFF, G. W.; BENTLEY, W. F.; PAYNE, G. F.; GJODSSI, R. Voltage-dependent assembly of the polysaccharide chitosan onto an electrode surface. **Langmuir**, v. 18, n. 22, p. 8620-8625, 2002.
- YANG, M.; YANG, Y.; LIU, B.; YU, R. Amperometric glucose biosensor based on chitosan with improved selectivity and stability. **Sensors and Actuators B**, v. 101, n. 3, p. 269-276, 2004.
- ZHANG, X. R.; QI, B. P.; ZHANG, S. S. Direct electrochemistry of hemoglobin in cerium dioxide/carbon nanotubes/chitosan for amperometric detection of hydrogen peroxide. **Analytical Letters**, v. 41, n. 17, p. 3100-3112, 2008.

Received on June 1, 2009.

Accepted on August 27, 2009.

License information: This is an open-access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.