



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de

Mesquita Filho

Brasil

Brugnera, M. F.; Santos, D. P.; Zanoni, M. V. B.

Eletrodo modificado com filme de poli aminoácido para determinação de hidrazina em água de
caldeira

Eclética Química, vol. 31, núm. 4, outubro-dezembro, 2006, pp. 63-68

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42931410>

- ▶ 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

Por outro lado, o uso da eletroquímica na análise de hidrazina tem se limitado ao uso de eletrodos modificados. Estudos visando à redução do potencial requerido para oxidação da hidrazina e monitoramento por técnicas voltamétricas e amperométricas, tem sido investigado desde longa data. Dentre os vários modificadores de eletrodos usados na literatura para determinação de hidrazina, podemos destacar: os hexacianoferratos de cobre [9], níquel [10,11] e cobalto [12], ftalocianinas [13,14], ácido clorogênico [15], catequina [16] e o corante vermelho de pirolagalol [17].

A modificação de eletrodos por filmes poliméricos tem ganhado notoriedade nos últimos anos, em especial os polímeros de troca-iônica devido à facilidade de se obter filmes estáveis e reprodutíveis sobre a superfície eletródica, capazes de permitir a rápida pré-concentração e simultânea detecção do analito de interesse. Muitos polímeros são aplicados na superfície de eletrodos, seja através dos polímeros pré-formados ou pela polimerização eletroquímica.

Dentro deste contexto, o Poli Ácido Glutâmico (PAG) é um poli aminoácido sintético que apresenta como característica uma boa aderência sobre eletrodos sólidos [18-20]. Ele é formado por unidades repetitivas de glutamato que estão ligadas entre os grupos ácidos (α amino e γ carboxílicos), podendo alcançar pesos moleculares de 10.000 para valores maiores que 1.000.000. O grupo carboxila presente nas laterais da cadeia principal oferece pontos estratégicos para interação com o analito de interesse, tais como hidrazina e derivados portadores de grupos R-NH₂ [21]. Estudos da literatura reportados por Yang e col. [8] tem relatado que a hidrazina pode ser determinada por eletroforese capilar sobre eletrodo de fibra de carbono modificado com poli ácido glutâmico. Por outro lado, filmes de poli ácido glutâmico também tem sido utilizados como uma boa alternativa para determinação de ácido caféico em amostras de vinho tinto [22], sem qualquer pré-tratamento da amostra.

Deste modo, o presente trabalho reporta a modificação de eletrodos de carbono vítreo modificados pelo poliaminoácido poli ácido glutâmico e determinação de hidrazina. A seguir, investiga-se a possibilidade de aplicação do eletrodo modificado com poli ácido glutâmico na determinação voltamétrica de hidrazina em amostras de águas de caldeiras industriais, empregando-se voltametria de pulso diferencial.

Material e Métodos

Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com reagentes de grau suprapuro fornecidos pela Merck, dissolvendo-se o sal em água desmineralizada em sistema Mili-Q (Millipore). Soluções tampão fosfato foram preparadas pela mistura de quantidades apropriadas de soluções 0,2 mol L⁻¹ de hidrogenofosfato de sódio (Na₂HPO₄) e dihidrogenofosfato de sódio (NaH₂PO₄). As soluções de sulfato de hidrazina (Merck) foram preparadas diariamente adicionando-se sulfato de hidrazina na própria célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte, para evitar a oxidação da mesma a solução final foi obtida apenas após prévia desaeração do eletrólito através do borbulhamento de nitrogênio por 10 minutos.

Preparação do eletrodo modificado

Os filmes de poli ácido glutâmico (PAG) sobre a superfície dos eletrodos de carbono vítreo foram obtidos pela eletropolimerização de 0,02 mol L⁻¹ de ácido glutâmico (Sigma) em solução tampão fosfato pH 7,0 [23]. Voltamogramas cíclicos em velocidade de varredura sucessiva foram obtidos no intervalo de potencial de -0,8 a +2,0 V (50 ciclos). A seguir o eletrodo foi lavado com água destilada e transferido para a célula voltamétrica contendo o analito, onde os voltamograms foram registrados.

Equipamentos

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em um Potenciómetro/Galvanômetro Autolab PGSTAT 30, acoplado a um microcomputador. Um sistema de três eletrodos (EG & PARC) consistindo de um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência, um fio de platina como eletrodo auxiliar e um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho foram utilizados. O eletrodo de carbono vítreo (3mm de diâmetro) foi polido com alumina (0,3 μ m, BUEHLER), lavado com água e submetido à sonicação em água, lavado novamente com etanol e água, e seco à temperatura ambiente antes do uso.

As medidas de pH foram realizadas utilizando pHmetro MICRONAL modelo B222 com eletrodo de pH/combinado da marca MICRONAL.

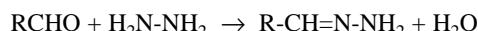
Resultados e Discussão

Oxidação de hidrazina sobre eletrodos modificados por filmes de PAG

A oxidação voltamétrica de $0,02 \text{ mol L}^{-1}$ de ácido glutâmico em tampão fosfato pH 7,0 sobre eletrodo de carbono vítreo apresenta um pico em potencial de +1,3 V, atribuído à oxidação da amina primária livre presente no aminoácido, seguido da sua aderência na superfície do eletrodo [22, 23]. Deste modo, filmes de poli ácido glutâmico formados por varreduras sucessivas de potencial promovem a oxidação da amina e consequente diminuição da corrente de pico, culminando em um sinal estável após 15 ciclos entre potencial de -0,8 V a +2,0 V. Estes eletrodos recobertos por filmes de poli ácido glutâmico, são deste modo imobilizados pela amina correspondente e podem apresentar grande potencialidade analítica, pois apresentam grupos carboxílicos livres para analitos específicos.

A Figura 1 mostra a oxidação voltamétrica de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina em tampão fosfato pH 7,0 sobre eletrodo de carbono vítreo antes (curva a) e após modificação da superfície por filmes de PAG formados por eletro polimerização do monômero (curva b). Voltamogramas obtidos para oxidação de hidrazina no eletrodo sem modificação não apresenta nenhum pico de oxidação (curva a). No entanto, um pico bem definido pode ser obtido em potencial de +0,57 V sobre o eletrodo modificado por filmes de PAG (curva b).

Esse resultado sugere que na superfície do eletrodo modificado provavelmente os grupos carboxílicos livres do filme interagem quimicamente com os grupos amino da hidrazina conforme a reação abaixo:



Deste modo, o pico em 0,54 V seria correspondente à oxidação da amina livre da presente na hidrazona formada após reação com o filme de poli ácido glutâmico recobrindo o eletrodo e poderia ser utilizado para monitorar hidrazina em meio aquoso. O efeito do número de ciclos sobre a formação do filme e correspondente pré-concentração de hidrazina foi investigado monitorando-se o sinal voltamétrico após transferência do eletrodo recoberto durante 10, 20, 30, 50 e 100 ciclos entre -0,8 V a +2,0 V sob velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , para solução de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina em tampão fosfato pH 7,0. Os resultados indicam um aumento

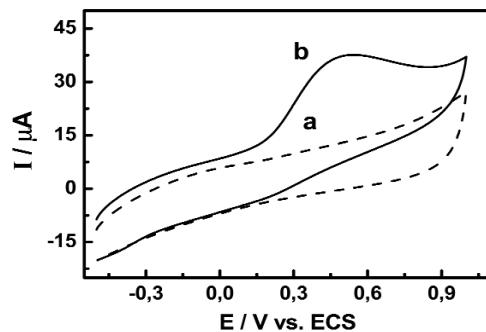


Figura 1. Voltamogramas cíclicos da oxidação de $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina sobre eletrodo de carbono vítreo (a) antes e após (b) modificação com filme de PAG. $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

da corrente de pico em função do recobrimento do eletrodo, e escolheu-se 50 ciclos para formação do filme como tempo de recobrimento ótimo por apresentar picos bem definidos, boa intensidade de corrente e tempo razoável para formação do filme.

Visando ampliar a sensibilidade do método, a oxidação de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina sobre eletrodo recoberto por filme de PAG foi investigada pela técnica voltamétrica de pulso diferencial, utilizando-se velocidade de varredura (v) de 25 mV s^{-1} e amplitude de pulso (E) de 50 mV, cujo o voltamograma é apresentado na Figura 2. Os voltamogramas de pulso diferencial apresentaram melhor definição que a técnica de voltametria cíclica e foram adotados nas medidas seguintes para monitoramento de hidrazina.

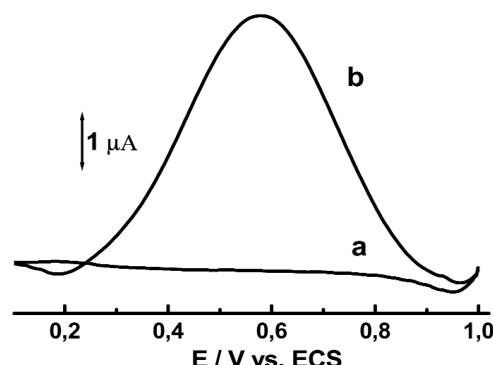


Figura 2. Voltamogramas de pulso diferencial da oxidação de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de hidrazina em tampão fosfato pH 7,0 sobre eletrodo de carbono vítreo antes (a) e após (b) modificação da superfície com filmes de PAG. $n = 25 \text{ mV s}^{-1}$, $E = 50 \text{ mV}$.

O efeito do tempo de reação entre o filme de PAG immobilizado no eletrodo de carbono vítreo e 1×10^{-3} mol L⁻¹ de hidrazina foi investigado no intervalo de 0 a 20 min, monitorando-se a intensidade do pico correspondente a oxidação da hidrazone. Nenhuma variação significativa de corrente foi observada, indicando que a reação ocorre instantaneamente, portanto nas medidas subsequentes adotou-se tempo de pré acumulo de 30 s.

A influência do pH sobre a resposta voltamétrica foi investigada no intervalo de 2,0 a 10,0, pela técnica voltamétrica de pulso diferencial para oxidação de 5×10^{-4} mol L⁻¹ de hidrazina sobre o eletrodo modificado por filmes de PAG, seguido de lavagem do mesmo com água destilada entre as medidas para limpeza da hidrazina sem lixiviação do filme. O sinal voltamétrico é observado em todo o intervalo de pH investigado. No entanto a mudança de pH influencia o potencial de pico e a intensidade da corrente de pico, como pode ser observado nas Figura 3.

O potencial de pico desloca-se linearmente no intervalo de $4,0 < \text{pH} < 9,0$ para valores menos

positivo de potencial (Figura 3A), sugerindo que a oxidação da amina no filme deve ocorrer na forma pré protonada. Em adição, observa-se na Figura 3B que máximos valores de corrente são observados na região de pH neutro e ligeiramente alcalino. Em valores de pH < 4,0 os voltamogramas não apresentaram corrente significativa para oxidação de hidrazina. Deste modo, adotou-se pH 7,0 como melhor condição experimental para formação e monitoramento do sinal voltamétrico proveniente da reação entre o filme de PAG e o sulfato de hidrazina.

A influência de alguns parâmetros inerentes da técnica de voltametria de pulso diferencial no sinal voltamétrico foi investigada. Dentro deste contexto, registrou-se voltamogramas de pulso diferencial para solução de 5×10^{-4} mol L⁻¹ de hidrazina sobre eletrodo de carbono vítreo modificado por filmes de PAG, após 1 min de reação sob condições de freqüência (f) entre 10 a 100 Hz, amplitude de pulso (E) entre 10 a 100 mV e tempo de duração de impulso (E_s) entre 5 a 100 ms. As melhores condições experimentais apresentadas na Tabela 1, foram adotadas nas medidas subsequentes.

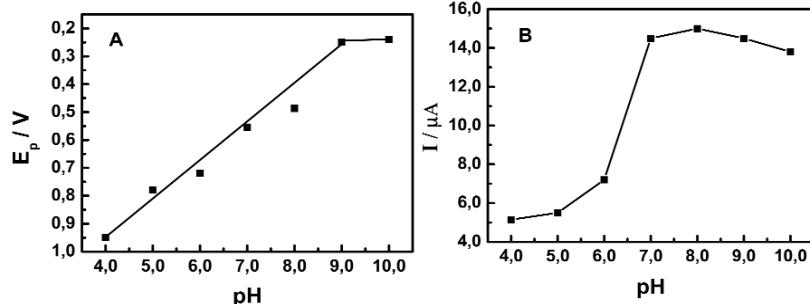


Figura 3. Efeito da variação do pH sobre (A) o potencial de pico e (B) a corrente de pico correspondente à oxidação de 5×10^{-4} mol L⁻¹ de hidrazina sobre eletrodo de carbono vítreo modificado por filmes de PAG.

Tabela 1. Otimização dos parâmetros utilizados pela técnica de pulso diferencial na construção da curva analítica para a determinação de hidrazina.

Parâmetros	Intervalo estudado	Valor otimizado
Nº de ciclos do filme	10 a 100 ciclos	50 ciclos
Velocidade de varredura	2 a 60 mV s ⁻¹	25 mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	10 a 100 mV	50 mV
Tempo de duração do pulso	5 a 100 ms	10 ms
Efeito do pH	2,0 a 10,0	7,0

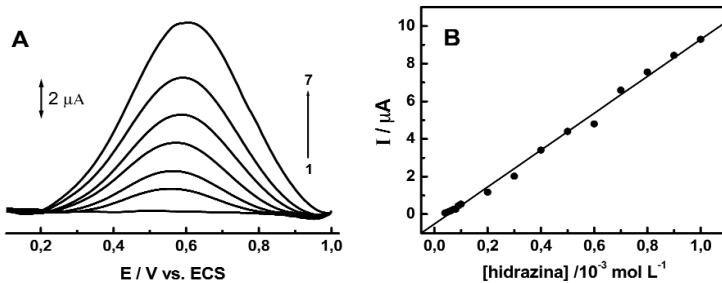


Figura 4. (A) Voltamogramas cíclicos obtidos para oxidação de hidrazina no eletrodo modificado com filme de PAG em tampão fosfato pH 7,0 em concentrações de 1) 4×10^{-5} , 2) 2×10^{-4} , 3) 3×10^{-4} , 4) 4×10^{-4} , 5) 6×10^{-4} , 6) 7×10^{-4} , 7) 1×10^{-3} mol L $^{-1}$. n = 25 mV s $^{-1}$, E = 50 mV. (B) Curva analítica.

Usando as melhores condições experimentais definidas previamente e apresentadas na Tabela 1, construiu-se uma curva analítica no intervalo de concentração de hidrazina entre 1×10^{-5} a 1×10^{-3} mol L $^{-1}$, cujos voltamogramas são apresentados na Figura 4A. O grafico de I_p vs concentração de hidrazina exibe uma relação linear no intervalo de concentração entre 4×10^{-5} a 1×10^{-3} mol L $^{-1}$ (Figura 4B) de acordo com a equação: ip (mA) = $-5,1186 \times 10^{-4} + 9,8004 C$ (C = mmol L $^{-1}$), $r = 0,9976$ para $n = 16$. O limite de detecção obtido através do método ($3\sigma/B$) foi de $1,2 \times 10^{-6}$ mol L $^{-1}$. A repetibilidade do sinal voltamétrico foi investigada testando-se 10 amostras de hidrazina em concentração de 5×10^{-4} mol L $^{-1}$ e os resultados estimados em termos de coeficiente de variação entre as medidas de corrente foi de 4,21%.

A seletividade do método foi analisada, testando-se a interferência dos íons Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} e ocorrência de Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} e CO_3^{2-} em concentrações variáveis de 1×10^{-4} a 1×10^{-3} mol L $^{-1}$ sobre o sinal voltamétrico correspondente à oxidação 5×10^{-5} mol L $^{-1}$ de hidrazina em tampão fosfato pH 7,0 sobre eletrodo modificado por filmes de PAG. Amostras contendo nítritos, ferro, zinco, chumbo, sódio e potássio não apresentaram nenhuma interferência na corrente de pico. No entanto, amostras contendo teor de cobre, cálcio, magnésio e cloreto no intervalo de concentração compatível com hidrazina de 5×10^{-5} mol L $^{-1}$ não apresentaram interferencial, no entanto, concentrações superiores a 5×10^{-4} mol L $^{-1}$ mostraram redução da corrente na ordem de 80%. Estes resultados indicam que hidrazina poderia ser monitorada em amostras de água de caldeira na presença destes contaminantes, utilizando-se apenas uma alta diluição da amostra, uma vez que em baixas concentrações sua interferência no método é minimizada.

Aplicação do método

Considerando a importância do uso de hidrazina em águas de caldeira indústrias para controle de incrustações sobre a superfície de troca térmica, investigou-se a seguir a possibilidade de se aplicar o método proposto para análise de amostras de água de caldeira.

A aplicabilidade do método foi testada inicialmente tomando-se alíquotas de amostras de água de caldeira gentilmente cedidas por uma indústria de lápis e canetas (John Faber – São Carlos - Brazil) que segundo orientações não usa hidrazina para limpeza de caldeiras. Amostras coletadas e mantidas à temperatura de 10 °C foram submetidas à análise utilizando-se o método proposto e não se detectou a presença de hidrazina em níveis de concentrações superiores a 1×10^{-6} mol L $^{-1}$.

A seguir o método foi testado, fortificando-se as amostras da água de caldeira com soluções de hidrazina em concentração de $3,45 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ e usando três repetições. Aliquotas de 1 mL da amostra foi diluída em tampão fosfato pH 7,0 e submetida à análise direta monitorando-se os voltamogramas de pulso diferencial com eletrodo modificado por filmes de PAG. A amostra apresenta o sinal característico da hidrazina, o qual aumenta sucessivamente quando submetido à múltiplas adições de padrão da solução de hidrazina, adicionada diretamente na célula voltamétrica sem qualquer tipo de pré-tratamento. Os valores da corrente de pico aumenta com a adição de padrão da hidrazina seguindo a equação: ip (mA) = $0,08254 + 10192 C$ (C = mol L $^{-1}$), $R = 0,998$, $n = 7$. A extrapolação da reta indicou que a concentração de hidrazina na água de caldeira é $3,2 \times 10^{-5}$ mol L $^{-1}$ com recuperação de $94,0 \pm 0,80$ % ($n = 3$). O método foi testado para menores concentrações de hidrazina e o sinal voltamétrico apresentou recu-

peração de 94 % mesmo para amostras de caldeira fortificadas com $3,5 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de hidrazina.

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que eletrodos de carbono vítreo podem ser facilmente modificados por filmes de PAG utilizando-se a eletropolymerização do ácido glutâmico como monômero em solução tampão pH 7,0. Os filmes formados apresentam alta aderência e estabilidade na superfície do eletrodo com grande potencialidade analítica. Embora hidrazina não seja eletrooxidável sobre eletrodos convencionais, os eletrodos recobertos por filmes de PAG podem ser utilizados com sucesso no monitoramento de hidrazina por voltametria de pulso diferencial. Um pico bem definido em + 0,57 V é obser-

vado, o qual é atribuído à oxidação do grupo amina da hidrazona formada e imobilizada no eletrodo, após reação direta entre os grupos carboxílicos do poli aminoácido e o grupo amina da hidrazina.

O método foi aplicado na determinação de hidrazina em água de caldeira industrial sem qualquer etapa de pré-extracção ou interferência dos íons K⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Pb²⁺, Cl⁻, NO₃⁻ e SO₄²⁻ com recuperação de 94%.

Agradecimentos

Os autores agradecem a CNPq e Fapesp (Proc.: 03/06598-3).

Recebido em: 27/11/2006

ACEITO EM: 29/12/2006

M. F. Brugnera, D. P. Santos, M. V. B. Zanoni. Modified electrode with poly aminoacid film for determination of hydrazine in industrial kettle.

Abstract: Glassy carbon electrodes were modified by films of poly glutamic acid (PAG) obtained after eletropolymerization of the glutamic acid in pH 7.0 phosphate buffer solution under successive voltammetric scans from -0.8 V to +2.0 V. The modified electrode were applied for determination of hydrazine, which is pre-concentrated on the electrode surface by interaction of free carboxylic groups bearing in the PAG film and amino group of hydrazine. Although, hydrazine is not electrochemically oxidized on bare electrode, a well defined peak is observed at + 0.57 V with great analytical potentiality. Linear calibration graphs were obtained for hydrazine at concentrations from 4×10^{-5} to 1×10^{-3} mol L⁻¹, using differential pulse voltammetry. Detection limit was calculated and values around 1.2×10^{-6} mol L⁻¹ were obtained. The proposed method was applied to the determination of hydrazine in samples collected from industrial kettle with recovery of around 94 %.

Keywords: modified electrode; poly glutamic acid film; hydrazine.

Referências

- [1] M. Yang, L. L. Li, *Talanta* 55 (2001) 479.
- [2] J. M. Pingarrón, I. O. Hernández, A. C. González, P. Yáñez-Sedeno, *Anal. Chim. Acta* 439 (2001) 281.
- [3] A. A. Denisov, A. D. Smolenkov, O. A. Shpigun, *J. Anal. Chemistry* 59(5) (2004) 452.
- [4] M. Mori, K. Tanaka, Q. Xu, M. Ikeda, H. Toada, W. Z. Hu, *J. Chromatography A* 1039(1-2) (2004) 135.
- [5] A. Safavi, H. Abdollahi, F. Sedaghatpour, M. R. H. Nezhad, *Talanta* 59(1) (2003) 147.
- [6] B. Deepa, N. Balasubramanian, K. S. Nagaraja, *Asian J. Chemistry* 17(2) (2005) 1140.
- [7] A. Safavi, M. A. Karimi, *Talanta* 58(4) (2002) 785.
- [8] W. C. Yang, A. M. Yu, Y. Q. Dai, H. Y. Chen, *Anal. Lett.* 33(15) (2000) 3343.
- [9] A. Abbaspour, M.A. Kamyabi, *J. Electroanalytical Chemistry* 576(1) (2005) 73.
- [10] A. Salimi, K. Abdi, *Talanta* 63(2) (2004) 475.
- [11] D. R. Shankaran, S. S. Narayanan, *Russian J. Electrochemistry* 37(11) (2001) 1149.
- [12] D. R. Shankaran, S. S. Narayanan, *Russian J. of Electrochemistry* 38(9) (2002) 987.
- [13] X. F. Li, S. X. Zhang, C. Q. Sun, *J. Electroanalytical Chemistry* 553 (2003) 139.
- [14] M. Ebadi, *Canadian J. Chemistry- Revue Canadienne de Chimie* 81(2) (2003) 161.
- [15] A. Salimi, R. Hallaj, *Electroanalysis* 16(23) (2004) 1964.
- [16] H. R. Zare, N. Nasirizadeh, *J. Solid State Electrochem.* 10 (2006) 348.
- [17] A. A. Ensaifi, E. Mirmontaz, *J. Electroanalytical Chemistry* 583 (2005) 176.
- [18] C. Li, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 54 (2002) 695.
- [19] A. M. Yu, H. Y. Chen, *Anal. Chim. Acta* 344 (1997) 181.
- [20] M. Niwa, M. Matsui, K. Koide, N. Higashi, *J. Mater. Chem.* 7(11) (1997) 2191.
- [21] A. Richard, A. Margaritis, *Critical Reviews in Biotechnology* 21(4) (2001) 219.
- [22] D. P. Santos, M. F. Bergamini, A. G. Fogg, M. V. B. Zanoni, *Microchim Acta* 151 (2005) 127.
- [23] A. M. Yu, H. Y. Chen, *Anal. Lett.* 30(3) (1997) 599.