

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**



**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Nairne,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



AVALIAÇÃO DAS POTENCIALIDADES ANALÍTICAS DE ELETRODO COMPÓSITO GPU E ELETRODO COMPÓSITO CNTs/PU NA DETERMINAÇÃO DE GENISTEÍNA

Aline Carlos de Oliveira (PQ)¹*, Carlos Manoel Pedro Vaz(PQ)¹, Jonatas Gomes da Silva (PG)², Clarissa Silva Pires de Castro (PQ)³, Lúcia Helena Mascaro (PQ)⁴

¹Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos – SP – Brasil *alineplis@yahoo.com.br

²Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília – DF – Brasil

³Embrapa Recursos Genéticos e Biotecnologia, Brasília – DF – Brasil ⁴ Departamento de Química - UFSCar, São Carlos - SP – Brasil

Projeto Componente: PC2

Plano de Ação: 01.05.1.01.02.02

Resumo

A avaliação das potencialidades analíticas de eletrodos à base poliuretana (PU) para a determinação de genisteína foi realizada por DPV e utilizando os eletrodos compósitos GPU e CNTs/PU. Curvas analíticas foram obtidas para genisteína com região linear entre $9,92 \times 10^{-7}$ a $7,52 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para o eletrodo GPU e entre $4,98 \times 10^{-7}$ a $9,26 \times 10^{-6}$ para o eletrodo compósito CNTs/PU, com limite de detecção de $2,70 \times 10^{-7}$ e $2,00 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹, respectivamente. Esta pequena diminuição no limite de detecção ao utilizar o eletrodo compósito CNTs/PU foi atribuída à maior condução eletrônica dos CNTs.

Palavras-chave: genisteína, eletrodo compósito GPU e eletrodo compósito CNTs/PU.

Introdução

Desde a sua apresentação em 2002, o eletrodo compósito Grafite/Poliuretana (GPU) (MENDES et al., 2002) vêm despertando grande interesse devido as suas propriedades e potenciais aplicações. O emprego de outras formas de carbono no preparo de eletrodos compósitos também vem atraindo a atenção de inúmeros grupos de pesquisas. Dentre estas formas, pode-se destacar os nanotubos de carbono (CNTs) (IJIMA et al., 1991), devido as suas propriedades químicas, eletrônicas e mecânicas. Entre as diversas aplicações dos eletrodos compósitos à base de PU encontram-se muitas na área de eletroanalítica, sendo de interesse investigar o uso desses eletrodos em determinações de compostos orgânicos. Entre esses compostos encontra-se a genisteína que é um flavonóide amplamente encontrado em frutas e vegetais como a soja. Esse flavonóide, juntamente com inúmeros

metabólicos secundários, é responsável pelas funções defensivas contra microorganismos e pestes.

Neste contexto, este trabalho teve como objetivo avaliar as características deste tipo de eletrodos compósitos na determinação de genisteína, para isto foram preparados eletrodos compósitos GPU e eletrodos compósitos CNTs/PU e utilizou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial.

Materiais e métodos

O eletrodo compósito GPU foi preparado pela mistura de grafite (Aldrich) e resina poliuretana, na proporção de 60% (m/m) de grafite (MENDES et al., 2002). A confecção dos eletrodos foi feita por moldagem do compósito na forma de tarugos com diâmetro de 3 mm, dos quais foram cortadas pastilhas com 1 cm de comprimento. As pastilhas foram conectadas ao fio de cobre através de resina do

tipo epóxi de prata e, este conjunto, foi selado em seringas de insulina usando resina, a qual é um isolante elétrico.

O eletrodo compósito CNTs/PU foi preparado da mesma maneira, mas utilizou-se a proporção de 50% (m/m) de CNTs. Esta proporção foi selecionada devido às dificuldades de homogeneização do material.

Voltamogramas de pulso diferencial para solução de genisteína $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 2,0 foram obtidos em diferentes velocidades de varredura e amplitudes de pulso, para a avaliação das melhores condições experimentais usando o eletrodo compósito GPU 60% (m/m) e o eletrodo compósito CNTs/PU 50% (m/m).

Curvas analíticas foram obtidas para genisteína no intervalo de concentração entre $9,92 \times 10^{-7}$ a $7,52 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para o eletrodo compósito GPU e entre $4,98 \times 10^{-7}$ a $9,26 \times 10^{-6}$ para o eletrodo compósito CNTs/PU, sob as melhores condições de velocidade de varredura e amplitude de pulso.

Resultados e discussão

Eletrodo Compósito GPU

O desempenho do eletrodo compósito GPU 60% (m/m) na determinação de genisteína foi avaliado por voltametria de pulso diferencial. Assim, inicialmente, foi realizado um estudo para verificar o efeito da amplitude de pulso sobre a resposta do eletrodo GPU. A amplitude de pulso foi variada entre 10 e 100 mV. Foi utilizada uma solução de genisteína $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 2,0. Também se desenvolveu um estudo variando a velocidade de varredura entre 10 e 100 mV s^{-1} a fim de avaliar o efeito deste parâmetro sobre a resposta do eletrodo GPU. Os parâmetros otimizados são apresentados na Tabela 1. Na Figura 1a é apresentado o voltamograma de pulso diferencial para a genisteína obtido com o eletrodo compósito GPU nas melhores condições

Tabela 1. Parâmetros otimizados

Parâmetro	Intervalo	Escolhido
Amp. de pulso/mV	10-100	10
Vel. de Varredura/mV s ⁻¹	10-100	100

Após a otimização dos parâmetros experimentais, uma curva analítica foi obtida para genisteína utilizando o eletrodo GPU. A Figura 2 mostra a curva resultante, cuja equação obtida foi $I_{pa} (10^{-7} \text{ A}) = -0,456 (10^{-7} \text{ mol L}^{-1}) + 1,44 [\text{genisteína}] (10^{-6} \text{ mol L}^{-1})$, com $r = 0,9997$ ($n = 9$) no intervalo de concentração de $9,92 \times 10^{-7}$ a $7,52 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com limite de detecção de $2,70 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$.

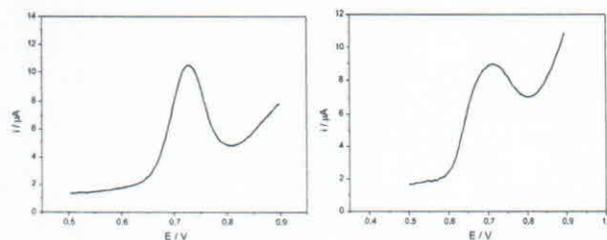


Fig. 1. Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o eletrodo GPU a 10 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 100 mV (a) e eletrodo compósito CNTs/PU 25 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 100 mV (b) utilizando solução de genisteína $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 2,0.

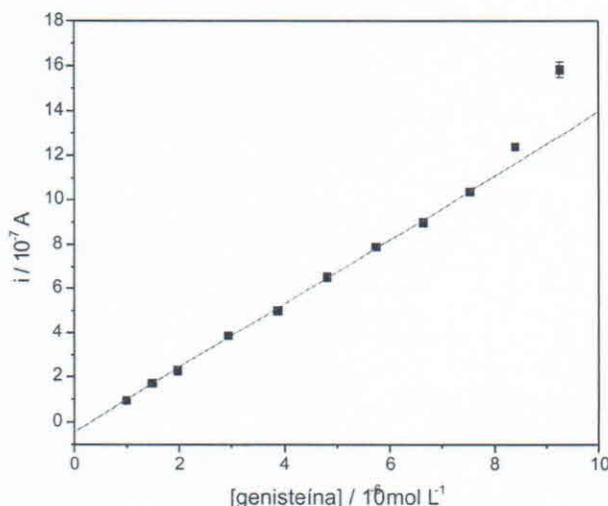


Fig. 2. Curva analítica de genisteína obtida para o eletrodo GPU 60% (m/m) em tampão BR pH 2,0, $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ e amplitude de pulso de 100 mV .

Eletrodo Compósito CNTs/PU

Primeiramente foi investigado o efeito da amplitude de pulso sobre a resposta do eletrodo compósito CNTs/PU 50% (m/m), que foi avaliada entre 10 e 100 mV , utilizando voltametria de pulso diferencial em solução de genisteína $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão BR pH 2,0. Em seguida foi avaliado o efeito da velocidade de varredura para solução de genisteína nas mesmas condições. A avaliação da velocidade de varredura foi efetuada entre 10 e 100 mV s^{-1} . Os parâmetros otimizados são apresentados na Tabela 2. O voltamograma de pulso diferencial obtido para a genisteína nas condições otimizadas é apresentado na Figura 1b.

Tabela 2. Parâmetros otimizados

Parâmetro	Intervalo	Escolhido
Amp. de pulso/mV	10-100	10
Vel. de Varredura/mV s ⁻¹	10-100	25

Pode-se observar na Figura 1 que o processo de oxidação da genisteína ocorre em torno de 730 mV

tanto para o eletrodo GPU como para o eletrodo composto CNTs/PU. Pode-se observar ainda, que as correntes de pico apresentaram valores próximos. Era esperado que ao utilizar o eletrodo composto CNTs/PU a corrente de pico para o processo de oxidação da genisteína fosse maior. No entanto, este fato não ocorreu devido, provavelmente, à menor quantidade de CNTs empregado no preparo do eletrodo composto. Contudo, estas observações só ocorrem em altas concentrações de genisteína. Para concentrações da ordem de 10^{-7} mol L⁻¹, as correntes de pico encontradas para a genisteína utilizando o eletrodo composto CNTs/PU foram maiores que as encontradas com o eletrodo GPU e isto indica uma maior atividade superficial do eletrodo composto CNTs/PU.

Após otimizar as condições experimentais para o eletrodo composto CNTs/PU 50% (m/m) foi obtida uma curva analítica para o sistema. A Figura 3 mostra a curva resultante, cuja equação obtida foi $I_{pa} (10^{-7}A) = -0,412 (10^{-7}A \text{ mol L}^{-1}) + 1,73 [\text{genisteína}] (10^{-6} \text{ mol L}^{-1})$, com $r = 0,9998$ ($n = 11$) no intervalo de concentração de $4,98 \times 10^{-7}$ a $9,26 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com limite de detecção de $2,00 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹.

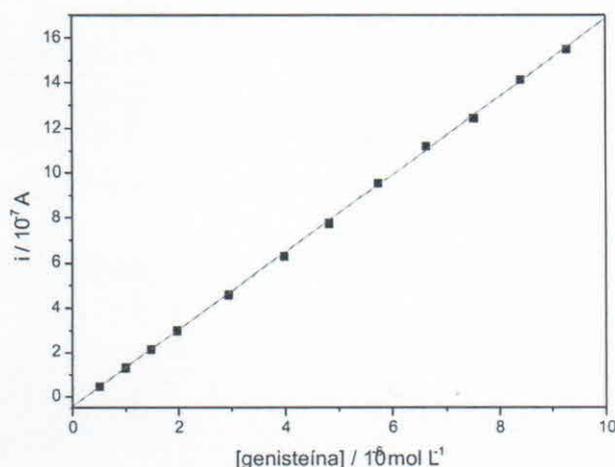


Fig. 3. Curva analítica de genisteína obtida para o eletrodo composto CNTs/PU 50% (m/m) em tampão BR pH 2,0, $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ e amplitude de pulso de 100 mV.

Foram comparadas figuras de mérito como região linear e limite de detecção para o sistema utilizando eletrodo composto GPU e eletrodo composto CNTs/PU. A Tabela 3 resume os resultados obtidos.

Nota-se que ao utilizar o eletrodo composto CNTs/PU 50% (m/m) ocorre uma diminuição no limite de detecção o que foi atribuída à maior condução eletrônica dos CNTs. Esta diminuição no limite de detecção não foi tão acentuada devido provavelmente, à menor composição da fase condutora no eletrodo composto, visto que dificuldades de homogeneização foram observadas para composições maiores que 50% (m/m) de CNTs. Contudo, é possível observar um aumento na

sensibilidade ao utilizar o eletrodo composto CNTs/PU.

Tabela 3. Figuras de mérito referentes à determinação de genisteína usando eletrodo GPU 60% (m/m) e eletrodo composto CNTs/PU 50% (m/m)

Método	Região linear/mol L ⁻¹	N	R	LD/mol L ⁻¹
GPU	$9,92 \times 10^{-7} - 7,52 \times 10^{-6}$	9	0,9997	$2,70 \times 10^{-7}$
CNTs/PU	$4,98 \times 10^{-7} - 9,26 \times 10^{-6}$	11	0,9998	$2,00 \times 10^{-7}$

Nota-se que ao utilizar o eletrodo composto CNTs/PU 50% (m/m) ocorre uma diminuição no limite de detecção o que foi atribuída à maior condução eletrônica dos CNTs. Esta diminuição no limite de detecção não foi tão acentuada devido provavelmente, à menor composição da fase condutora no eletrodo composto, visto que dificuldades de homogeneização foram observadas para composições maiores que 50% (m/m) de CNTs. Contudo, é possível observar um aumento na sensibilidade ao utilizar o eletrodo composto CNTs/PU.

Conclusões

Os resultados obtidos neste trabalho permitem concluir que eletrodos à base de poliuretana apresentam potencialidades analíticas na determinação de genisteína. Pode-se observar que o eletrodo composto CNTs/PU tem maior sensibilidade para a determinação do flavonóide genisteína.

Agradecimentos

CNPQ, FINEP, EMBRAPA.

Referências

- IJIMA, S. *Nature*, London, v. 354, p. 56-58, 1991.
 MENDES, R. K.; CLARO-NETO, S.; CAVALHEIRO, E. T. G. *Talanta*, London, v. 57, p. 909-913, 2002.