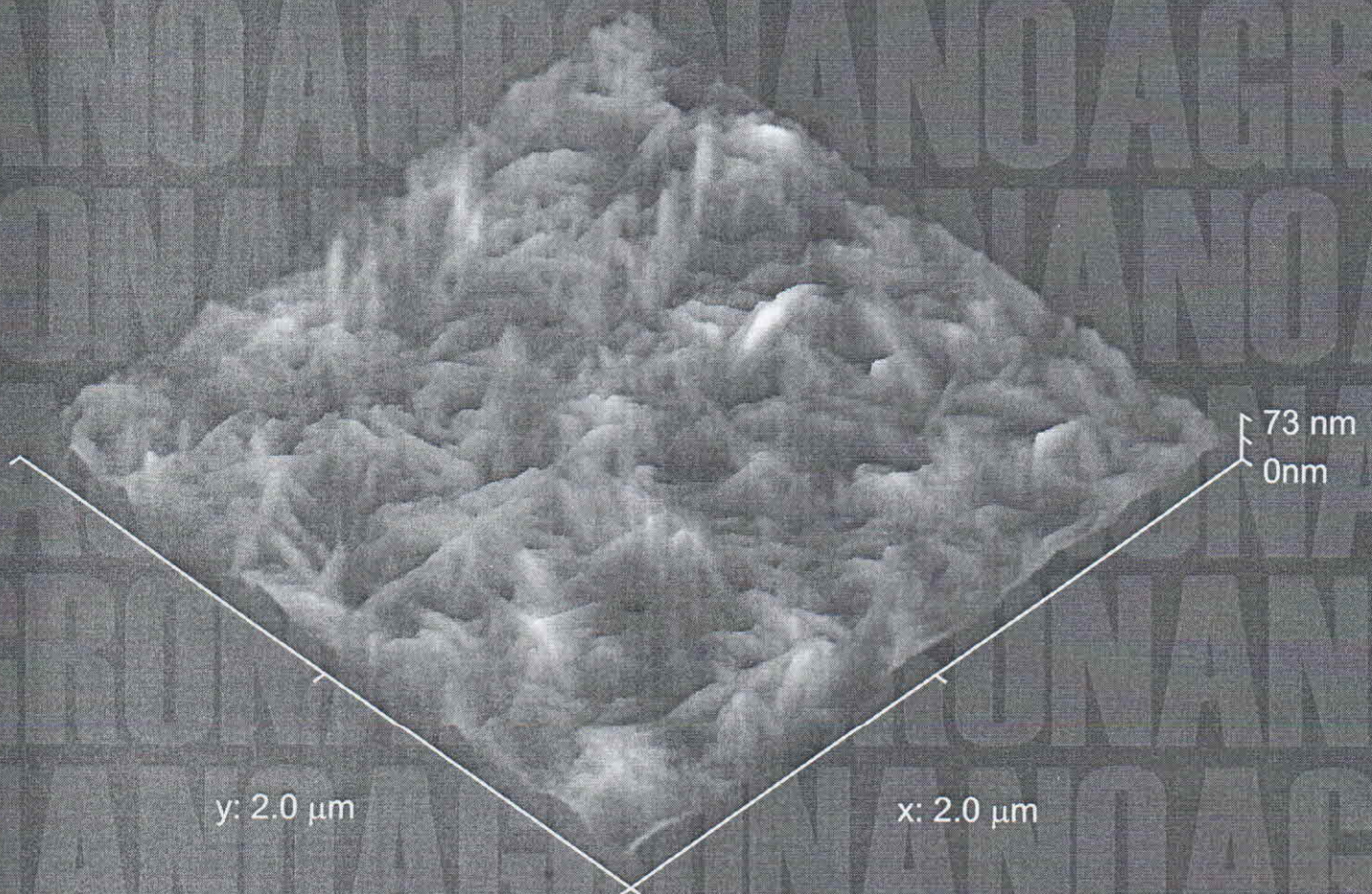




Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

Anais do V Workshop 2009



Editores

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

Embrapa

Instrumentação Agropecuária

**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 Naime,
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

1. 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



CARACTERIZAÇÃO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO COM PANI E POEA PARA DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE TOXINAS VEGETAIS

João Paulo Saraiva Morais^{1*}, Wilson Tadeu Lopes da Silva², Fernanda Ramos de Andrade², Aline Carlos de Oliveira², Juliano Elvis de Oliveira², Viviane Grassi², Carlos Manoel Pedro Vaz², Luiz Henrique C. Mattoso²

¹Embrapa Algodão, 58428-095, Campina Grande/PB;

²Embrapa Instrumentação Agropecuária, Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, 13560-970, São Carlos/SP *saraiva@cnpa.embrapa.br

Projeto Componente: PC2

Plano de Ação: 01.05.1.01.02.02

Resumo

Com o objetivo de verificar aumentos na corrente captada por eletrodos de pasta de carbono, eletrodos dessa natureza foram revestidos com filmes finos de PANI e POEA. Foi realizada voltametria cíclica do eletrodo padrão (pasta de carbono sem filme) e dos eletrodos revestidos com os polímeros condutores. Verificou-se que os polímeros aumentaram o pico da corrente induzida pela voltagem, servindo de base para futuros experimentos que demandem maior sensibilidade dos eletrodos

Palavras-chave: Automontagem, voltametria cíclica, polímeros condutores, eletrodos quimicamente modificado.

Introdução

O termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido no jargão eletroquímico por Moses et al. (1975) para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A modificação deliberada da superfície do eletrodo, como forma de impor e controlar sua reatividade e/ou seletividade, possibilita o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações. Duas das principais vantagens de eletrodos a base de pasta de carbono são sua simplicidade de montagem e estabilidade, quando, por exemplo, comparados a biossensores (SIMÕES et. al., 2004). Uma das técnicas bastante atrativa para a preparação de eletrodos modificados é o recobrimento da superfície do eletrodo com filmes poliméricos, que devem ser condutores ou

permeáveis ao eletrólito de suporte e à espécie de interesse. A modificação de eletrodos com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas (1 a 20.000) da espécie ativa na superfície a ser modificada, o que resulta na ampliação da resposta eletroquímica. A cobertura polimérica pode ser obtida a partir de soluções de polímeros pré-formados, ou através de polimerização *in situ* a partir de unidades monoméricas (SOUZA, 1997). A polianilina (PANI) e seus derivados, como a polietoxianilina (POEA), quando dopados, resultam em polímeros intrinsecamente condutores. Devido à facilidade de síntese e suas excelentes propriedades elétricas, os polímeros condutores têm sido amplamente utilizados na fabricação de sensores (GUISEPPI-ELIE, 1998). Estes polímeros, na presença de determinadas substâncias químicas, sofrem diversas alterações físicas e estruturais, em função de variações no estado de oxidação, que acabam tendo poli-o-etoxianilina (POEA) no aumento da

sensibilidade de eletrodos de pasta de carbono para uma possível aplicação na determinação como efeito primário uma mudança na mobilidade dos portadores de carga (diminuindo ou aumentando a resistência elétrica), provocando uma diferença de potencial analiticamente mensurável. Conseqüentemente, a utilização de polímeros orgânicos condutores como materiais ativos e transdutores em sistemas químicos e biológicos têm levado a um aumento de sensibilidade e seletividade dos sensores fabricados. Devido a estas características, estes materiais vêm sendo utilizados na preparação de eletrodos modificados, por diversas técnicas, como eletropolimerização, Langmuir-Blodgett, automontagem, cast, dip coating, e para a modificação de eletrodos de pasta de carbono. Com o objetivo de avaliar o efeito da adição dos polímeros polianilina (PANI) e de toxinas vegetais, estudos de voltametrias cíclicas de eletrodos de pasta de carbono com e sem revestimento de polímeros foram realizados.

Materiais e métodos

Filmes finos de polímeros condutores foram depositados em placas de vidro óptico (1 x 3 cm). A fabricação de filmes ultrafinos foi realizada pela técnica de automontagem, sendo o monitoramento da deposição dos filmes finos em função da quantidade de material depositado em cada camada, realizado por espectroscopia UV-Vis. Eletrodos de pasta de carbono foram preparados pela mistura de grafite em pó e óleo mineral na proporção de 1:3 (m/m) e, soluções de polímeros condutores na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de POEA (pH 2,8) e $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PANI (pH 3,7) foram empregadas para realização do revestimento. Este foi realizado fazendo-se a imersão dos eletrodos nas soluções poliméricas por 5 minutos, seguidos de enxágue em soluções de água ultra-pura com pHs ajustados com ácido clorídrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ para os mesmos pHs das soluções dos polímeros, e postos para secar por alguns minutos. O procedimento foi repetido para o crescimento de cinco camadas.

A seguir, foram realizadas voltametrias cíclicas, em aparelho potenciostato/galvanostato da Princeton Applied Research (PAR), modelo 283, com variação de potencial de 0 V a +1 V e depois retorno a 0 V e velocidade de varredura de 20 mV s^{-1} em solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com ferrocianeto de potássio $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$. O eletrodo referência empregado foi calomelano e o contraeletrodo, um fio em espiral de platina. As análises foram realizadas em triplicata, calculando-se as alturas dos picos em microampere. Os resultados foram analisados por análise de variância e teste de Tukey a 5% de significância.

Resultados e discussão

Foram avaliados os crescimentos de filmes

dos polímeros em cada camada monitorando-se o aumento de absorbância a 320 nm (Fig. 1).

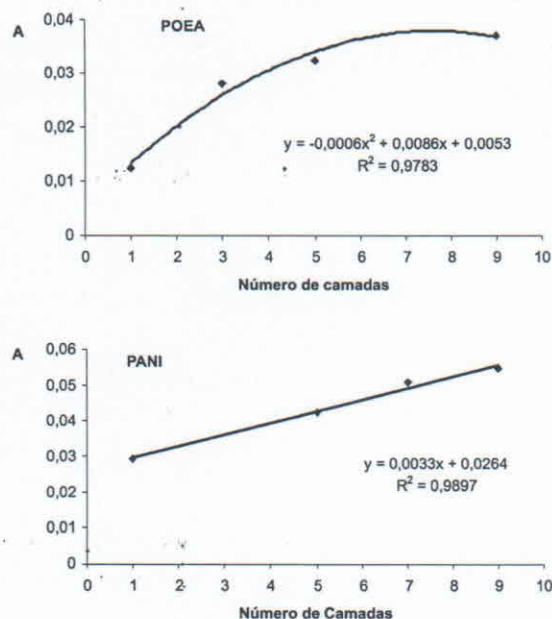


Fig. 1. Curva de crescimento da absorbância a 320 nm dos polímeros condutores PANi e POEA em função do número de camadas depositadas sobre placas de vidro óptico.

Verificou-se que o crescimento do filme de POEA apresentou comportamento polinomial de segunda ordem, indicando um depósito desigual do polímero conforme o aumento do número de camadas, ao passo que os sinais referentes ao depósito de PANI demonstram um comportamento linear, indicando uma formação de camadas com depósito de material similar em cada camada.

A Figura 2 ilustra os perfis voltamétricos dos eletrodos de pasta de carbono com e sem modificação.

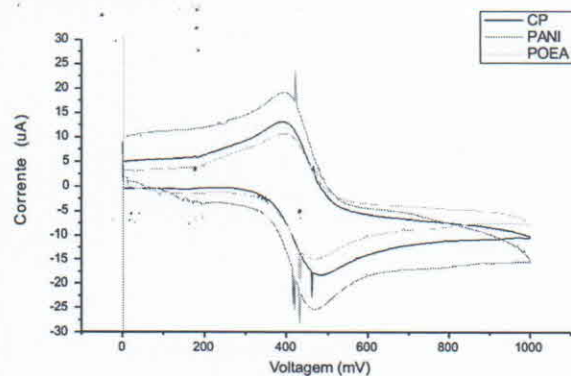


Fig. 2. Perfil voltamétrico dos eletrodos com e sem modificação.

Pode-se observar que os eletrodos revestidos com PANi apresentaram uma corrente resultante com

maior intensidade do que o eletrodo padrão e o revestido com POEA. Pela Tabela 1, verifica-se que a adição dos polímeros condutores levou a um deslocamento de +6 mV do potencial do pico anódico do eletrodo.

Tabela 1. Corrente e potencial de picos anódicos de eletrodos de pasta de carbono com e sem revestimento de filmes finos de polímeros condutores.

Eletrodo	Corrente de pico anódica (μA)	Potencial de pico anódico (mV)
Pasta de carbono	464	16,72
Pasta de carbono + POEA	470	19,48
Pasta de carbono + PANI	470	19,18

O aumento do pico da corrente anódica do eletrodo revestido com POEA, em relação ao eletrodo constituído simplesmente de pasta de carbono é devido à menor inclinação da linha de base do voltamograma.

Apesar de não haver diferença estatística a 5% de significância ($p=0,3759$) entre os eletrodos, pode-se observar que houve um incremento de sinal de 16,51% no eletrodo revestido com POEA e 12,61% naquele revestido com PANI. Provavelmente essa diferença não foi notada pelo baixo número de repetições utilizadas. No trabalho de Consolin Filho et al. (2006), o revestimento de eletrodos de pasta de carbono ocasionou um aumento na sensibilidade para detecção de imazaquin, reduzindo o limite de detecção.

Conclusões

Apesar dos resultados serem preliminares, pode-se verificar que o revestimento de eletrodos de pasta de carbono com polímeros condutores é vantajoso para aumentar a altura da corrente de pico, possibilitando a construção de eletrodos mais adequados na detecção de espécies químicas e determinação voltamétrica de toxinas vegetais.

Agradecimentos

Agradecimentos à EMBRAPA, FINEP/MCT, FAPESP e CNPq por concessão de bolsas.

Referências

MOSES, P. R.; WIER, P.; MURRAY, R. W. Chemically modified tin oxide electrode. *Analytical Chemistry*, [S. l.], v. 47, p. 1882, 1975.
SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Química Nova*, São Paulo, v. 20, n. 2, p. 191, 1997.

GUISEPPI-ELIE, A.; WALLACE, G. G.; MATSUE, T. Chemical and biological sensors based on electrically conducting polymers. In: SKOYHEIM, T. A. et al. *Handbook of conducting polymers*. 2nd ed. Nova iorque: Marcel Dekker, 1998. cap. 34. p. 963.

CONSOLIN FILHO, N.; VENÂNCIO, E. C.; MEDEIROS, E. S.; TANIMOTO, S. T.; MACHADO, S. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Voltammetric determination of Imazaquin using polyaniline modified carbon paste electrode (CPE). *Sensor Letters*, [S. l.], v. 4, n. 1, p. 1, 2006.

SIMÕES, F. R.; MATTOSO, L. H. C.; VAZ, C. M. P. Modified carbon paste-polyaniline electrodes for the electrochemical determination of the herbicid 2,4-D. *Sensor Letters*, [S. l.], v. 2, n. 3, p. 221, 2004.