Desenvolvimento de um sensor para peróxido de hidrogênio a base de nanotubos de carbono e filme de óxido de cobalto

Cleylton Bezerra Lopes[1,2], Francisco de Assis dos Santos Silva[1], Phabyanno Rodrigues Lima[2], Marília Oliveira Fonseca Goulart[3]

[1]Doutorando do Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia - UFAL. e-mail: cleylton.lopes@ifal.edu.br
[2]Docente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas - IFAL.
[3]Docente da Universidade Federal de Alagoas - UFAL. e-mail: mariliaofg@gmail.com

Resumo: Este trabalho relata o desenvolvimento, caracterização eletroquímica de um sensor para peróxido de hidrogênio a base de nanotubos de carbono e filme de cobalto. A formação do filme de oxido de cobalto foi estudada por voltametria cíclica. A cinética de transferência de elétrons foi determinada utilizando as equações de Laviron, o valor de *k*s foi determinado como sendo 8,2 s^{-1}. Os parâmetros analíticos foram determinados por amperometria, aplicando o potencial de 0,18 V *vs*. Ag/AgCl. O sensor apresentou uma faixa linear de resposta de 0,005 a 11 $mmolL^{-1}$, sensibilidade de 3,1 $\mu A/mmolL^{-1}$. Os limites de detecção e quantificação foram 0,005 $mmolL^{-1}$ e 0,016 $mmolL^{-1}$, respectivamente.

Palavras–chave: cobalto, nanotubos de carbono, peróxido de hidrogênio

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, tem sido intenso a pesquisa em direção a nanociência e é de fundamental importância estudos de suas aplicações cientificas e tecnológicas. Diferentes tipos de materiais nanoestruturados, incluindo metais nobres, nanotubos de carbono, óxidos e compósitos têm sido utilizados em eletroquímica, incluindo estudos de eletrocatálise, células combustíveis e técnicas eletroanáliticas (RAZMI e HABIBI, 2010).

A preparação de nanoestruturas de óxidos metálicos tais como de Co, Fe, Ni e Cu têm atraído considerável atenção devido a possíveis aplicações. Materiais a base de cobalto, em particular, têm sido amplamente usado para o sistema de armazenamento de energia, filmes eletrocrômicos e catálise heterogênea, principalmente devido às suas excelentes atividade eletrocatalítica para vários compostos (TIAN *et al*., 2010).

A atividade eletrocatalítica de materiais de óxidos metálicos pode ser melhorada pela presença de materiais de carbono, que contribuem para o aumento da área superficial específica e facilitam a transferência de elétrons. Os eletrodos quimicamente modificados com nanotubos de carbono melhoram a atividade eletrocatalítica para a determinação de diferentes analitos, diferentes materiais de carbono têm sido usados para dispersar e estabilizar a transferência elétrons, devido à sua baixa corrente de fundo, larga janela de potencial e baixo custo (SILVA *et al*., 2010).

Eletrodos quimicamente modificados são preparados principalmente por deposição eletroquímica porque apresentam filmes uniformes e com alto grau de aderência. Além disso, as características do filme podem ser facilmente determinadas por meio dos parâmetros que afetam o processo de eletrodeposição, tais como: concentração de metais, o número varredura de potencial, solvente e eletrólito de suporte (ARVINTE *et al*., 2010).

Os filmes de oxido de cobalto já foram utilizados para detectar diferentes moléculas como, glicose, cisteina, propilamina, hidroquinona e metanol (TIAN *et al*., 2010).

O peróxido de hidrogênio é um dos oxidantes mais versáteis que existe. Está presente em inúmeras reações biológicas como produto de varias oxidases, e é um parâmetro importante na quantificação destes bio-processos. O peróxido de hidrogênio é também importante nas áreas de alimentos, medicamentos, monitoramento de processos, dentre outros (LI *et al*., 2010; QIN *et al*., 2011).

Vários métodos analíticos têm sido utilizados para detectar peróxido de hidrogênio, incluindo volumetria, espectrofotometria, fluorimetria, quimilunescência, cromatografia e métodos

ISBN 978-85-62830-10-5

eletroquímicos. Com exceção dos eletroquímicos, os métodos citados são vulneráveis a espécies interferentes, apresenta morosidade no tocante ao preparo de amostra e geralmente requerem o uso de reagentes de preços elevados (MATTOS *et al*., 2003). Os sensores eletroquímicos surgem como uma alternativa a estes métodos, por apresentarem baixos limites de detecção e grande sensibilidade e seletividade (QIN *et al*., 2011).

O presente trabalho relata a construção de um filme de nanoparticulas de óxido de cobalto eletrodepositadas sobre uma superfície de eletrodo de carbono vítreo modificada com nanotubos de carbono utilizando a voltametria cíclica. Os parâmetros de formação do filme foram estudados, bem como os parâmetros cinéticos do eletrodo modificado. Foi construída uma curva amperometrica para detecção de H_2O_2, e os parâmetros analíticos foram determinados. O presente sensor se apresenta como uma alternativa simples para detecção de peróxido de hidrogênio.

2. MATERIAL E MÉTODOS

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato, modelo PGSTAT30 Eco Chemie da AUTOLAB (Utrecht, Netherlands), conectado um computador (software: GPES 4.9). Uma célula eletroquímica foi utilizada, Ag/AgCl (KCl saturado) como eletrodo de referência, um fio de platina como eletrodo auxiliar e carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e óxido de cobalto (ECV/MWCNT/Co) como eletrodo de trabalho.

O ECV foi modificado com uma suspensão de nanotubos de carbono. A formação do filme foi realizada eletroquimicamente por voltametria cíclica numa solução de $CoSO_4$ 0,01 mol L^{-1} + Na_2SO_4 0,1 mol L^{-1}.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra voltamogramas em eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono e filme de óxido de cobalto (ECV/MWCNT/Co) em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}. Na faixa de potencial estudada de 0,0 V a +0,5 V é possível observar um par redox reversível com potencial formal [$E^{0'}$=(Epa + Epc)/2] de +0,175 V. Um pico é observado em 0,19 V, durante a varredura anódica. Este pico é atribuído à reação de oxidação de Co(II)/Co_3O_4. Durante a varredura catódica é observado um pico em 0,16 V, correspondente à redução do óxido de cobalto, como sugerido pelo mecanismo abaixo, equações 1 e 2 (TIAN *et al*., 2010):

Pico A : $3Co(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Co_3O_4 + 4H_2O + 2e^-$ (1)

Pico C : $Co_3O_4 + 4H_2O + 2e^- \rightarrow 3Co(OH)_2 + 2OH^-$ (2)

Materiais a base de cobalto utilizados em catálise heterogênea se mostram muito estáveis em condições alcalinas.

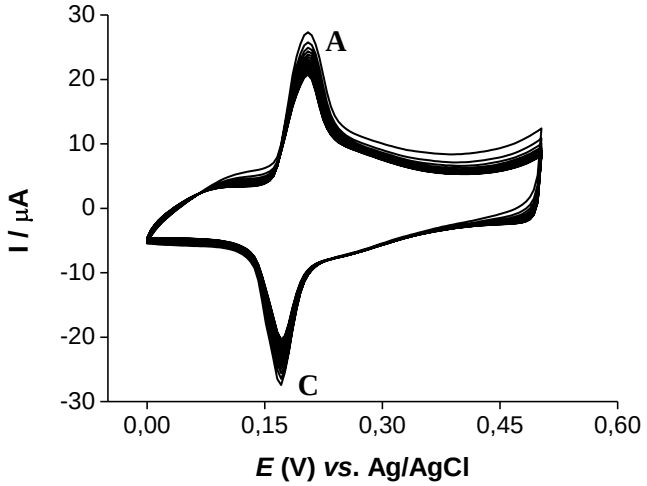

Figura 1: Voltamogramas cíclicos em ECV/MWCNT/Co, em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}, ν = 0,100 V s^{-1}. $E_{inicial}$ = 0,0 V e E_{final} = 0,5 V, varredura no sentido anódico.

Os voltamogramas cíclicos obtidos para o ECV/MWCNT/Co são mostrados na Figura 2A para várias velocidades de varredura de potencial (0,005 - 0,050 Vs^{-1}). A observação de picos voltametricos persistentes e bem definidos indica que o processo redox exibe características de espécies confinadas na superfície do eletrodo. Na Figura 2B, é possível observar uma relação linear direta entre as correntes de pico anódico (*I*pa) e catódico (*I*pc) e a velocidade de varredura.

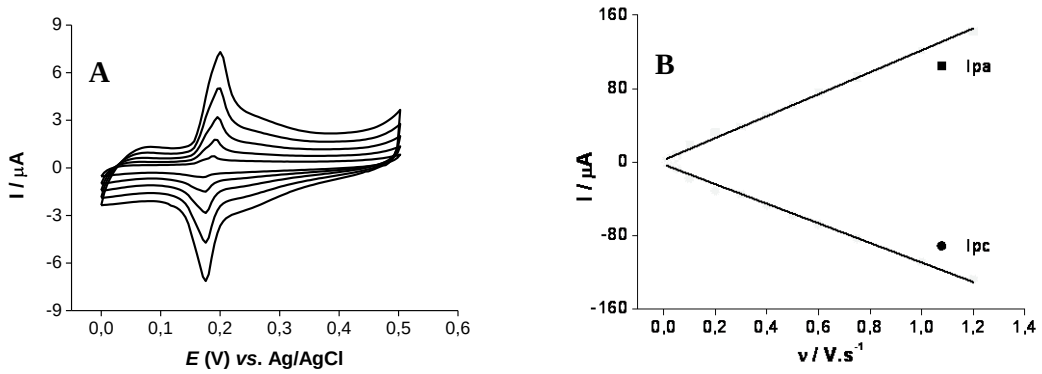

Figura 2: (A) Voltamogramas cíclicos em ECV/MWCNT/Co, em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}, ν = (0,010 - 0,050 Vs^{-1}); **(B)** Dependência da corrente de pico anódico (*I*pa) e catódico (*I*pc) em função da velocidade de varredura.

Na Figura 3 são mostrados os gráficos de Laviron, observa-se que a diferença entre os potenciais de pico anódico (*E*pa) e catódico (*E*pc) e o potencial formal (*E*p – $E^{o`}$) é independente da velocidade de varredura de potencial, indicando que ocorre uma rápida transferência de carga, na faixa de velocidade estudada.

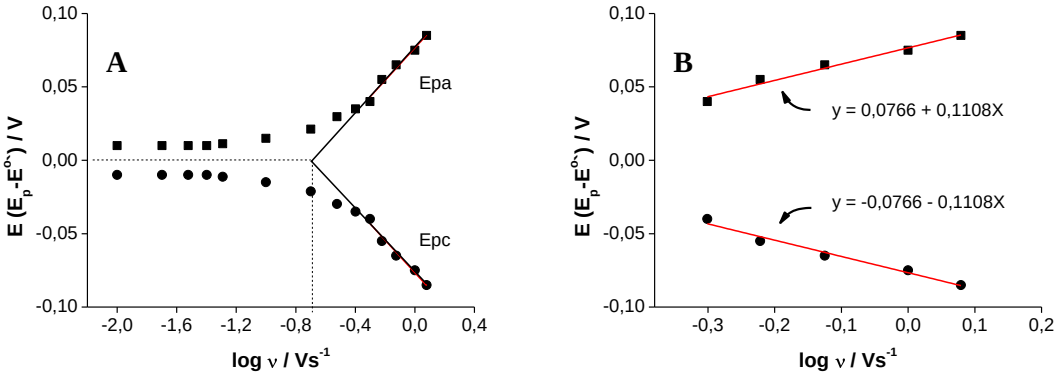

Figura 3: Gráfico de Laviron, *E*pa e *E*pc *vs*. log ν. Condições empregadas: solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}.

Utilizando a teoria de Laviron, equação 3, e o gráfico da Figura 3, foi possível determinar a constante de transferência eletrônica (*k*s):

$$\text{Log } k\text{s} = \alpha\log(1-\alpha) + (1-\alpha)\log\alpha - \log\frac{RT}{nF\nu} - \frac{\alpha(1-\alpha)nFE}{2{,}303RT} \qquad (3)$$

Admitindo-se que sejam dois elétrons envolvidos no processo redox (TIAN *et al*., 2010), e que α seja igual a 0,5. O valor calculado para *k*s foi de 8,2 s^{-1}, maior que 1,62 s^{-1} (YANG *et al*., 2011). Assim, pode-se concluir que o processo redox do ECV/MWCNT/Co não é limitante na aplicação do sensor.

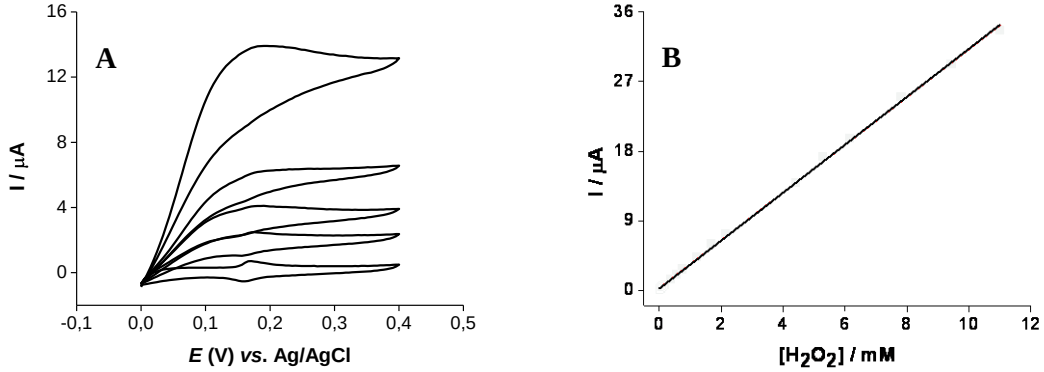

Figura 4: (A) Voltamogramas cíclicos para o ECV/MWCNT/Co, em diferentes concentrações de H_2O_2 (0,0 mM, 1,0 mM, 2,0 mM, 4,0 mM e 10,0 mM). Velocidade de varredura (ν) = 0,005 Vs^{-1}. Estudos realizados em solução de NaOH 0,1 $molL^{-1}$. **(B)** Curva de calibração, potencial aplicado 0,18 V *vs*. Ag/AgCl.

Na Figura 4A são mostrados voltamogramas para diferentes concentrações de H_2O_2 em solução de NaOH 0,1 mol L^{-1}. È possível observar que ocorre um aumento na corrente de pico anódico proporcional à concentração de H_2O_2, e que a corrente de pico catódica desaparece totalmente, comportamentos típicos de processos catalíticos.

Para se obter uma curva analítica, Figura 4B, amperogramas foram realizados em diferentes concentrações de H_2O_2, aplicando um potencial de 0,18 V *vs*. Ag/AgCl. Assim, o ECV/MWCNT/Co apresentou uma faixa linear de resposta de 0,005 a 11 mmol L^{-1} com coeficiente de correlação de 0,9989, semelhante à (0,005 - 12 mmol L^{-1}) (QIN *et al*., 2011). Apresentou também uma sensibilidade de 3,1 μA / mmol L^{-1} próximo à 7,39 μA / mmol L^{-1} (QIN *et al*., 2011). Limites de detecção de 0,005 mmol L^{-1} e de quantificação de 0,016 mmol L^{-1} foram obtidos.

6. CONCLUSÕES

O sensor desenvolvido se apresenta como uma simples alternativa na determinação de peróxido de hidrogênio. Destaca-se ainda a simplicidade de fabricação do eletrodo e sua reprodutibilidade, além de sua ampla faixa linear de resposta, o qual se reflete numa maior aplicabilidade e confiança nas medidas, o que sugere sua aplicação futura em amostras reais.

AGRADECIMENTOS

CAPES, CNPq, INCT-Bio, UFAL e IFAL.

REFERÊNCIAS

ARVINTE, Adina *et al*.. Electrocatalytic oxidation and determination of insulin at CNT-nickel–cobalt oxide modified electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 150, p. 756–763, 2010.

LI, Yali *et al*.. Gold nanoparticles mediate the assembly of manganese dioxide nanoparticles for H_2O_2 amperometric sensing. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 5123–5128, 2010.

MATTOS, Ivanildo L. *et al*.. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. **Química Nova**, v. 26, p. 373-380, 2003.

QIN, Xia *et al*.. Synthesis of dendritic silver nanostructures and their application in hydrogen peroxide electroreduction. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 3170–3174, 2011.

RAZMI, Habib e HABIBI, Esmaeil. Amperometric detection of acetaminophen by an electrochemical sensor based on cobalt oxide nanoparticles in a flow injection system. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 8731-8737, 2010.

SILVA, Francisco A. S. *et al*.. Poly-xanthurenic acid as an efficient mediator for the electrocatalytic oxidation of NADH. **Electrochemistry Communications**, v. 12, p. 450-454, 2010.

TIAN, Li *et al*.. Electrochemical study on cobalt film modified glassy carbon electrode and its application. **Eletrochimica Acta**, v. 55, p. 3083-3088, 2010.

YANG, Zhousheng *et al*.. Amperometric sensors based on Ni/Al and Co/Al layered double hydroxides modified electrode and their application for hydrogen peroxide detection. Biosensors **and Bioelectronics**, v. 26, p. 1970–1974, 2011.