



Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas  
Departamento de Química



Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos

***Determinação Eletroanalítica de Nitrito Usando Tungstato de Sódio como Eletrólito Suporte***

Aluno: Leone Carmo Garcia  
Orientador: Prof. Dr. Almir Spinelli

Florianópolis, abril de 2008

*Leone Carmo Garcia*

***Determinação Eletroanalítica de Nitrito Usando Tungstato de Sódio como Eletrólito Suporte.***

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina QMC 5510 – Estágio Supervisionado – do curso de Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina, desenvolvido no semestre 2008/1, sob orientação do Prof. Dr. Almir Spinelli.

Florianópolis, abril de 2008

## Agradecimentos

Este trabalho foi desenvolvido no Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEEPEA), situado no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina, Laboratório 310, dirigido pelo Prof. Dr. Almir Spinelli.

### **A Deus.**

Ao Prof. Dr. Almir Spinelli pela oportunidade dada para o desenvolvimento deste estudo, principalmente pela sua dedicação e orientação.

À banca examinadora.

À equipe do GEPEEA em especial ao Otoniel pelo conhecimento transmitido.

À Aquaplan Tecnologia Ltda.

Aos meus pais, minha irmã, minha sobrinha, meus cunhados (Adilson e Fernando), minha sogra e meu sogro.

À minha noiva Caroline Ferreira.

À Minha avó Maria do Carmo in memoriam.

Aos meus amigos Henrique, Rafael, Tiago e Vinícius.

Aos Professores que contribuíram com a minha formação.

Muito Obrigado!

## ÍNDICE GERAL

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	5
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	7
<b>ABREVIATURAS E SÍMBOLOS</b> .....	8
<b>RESUMO</b> .....	9
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	10
1.1 NITRITO.....	10
1.2 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE NITRITO.....	11
1.3 MÉTODOS	
ELETROQUÍMICOS.....	12
1.3.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA.....	13
1.3.2. VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA.....	14
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	16
<b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	16
3.1. REAGENTES.....	16
3.2. EQUIPAMENTOS.....	17
3.3 ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS.....	17
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	18
4.1 COMPORTAMENTO CICLOVOLTAMÉTRICO DO NITRITO.....	18
4.2 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARIAÇÃO DE POTENCIAL.....	20
4.3 PROPOSTA DE MECANISMO PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NITRITO.....	24
4.4 COMPARAÇÃO ENTRE ELETRÓLITOS DE SUPORTE.....	24
4.5 OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS.....	26
4.5.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO SUPORTE.....	27
4.5.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH.....	28
4.5.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA.....	28
4.5.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ALTURA DE PULSO.....	29
4.5.5 OTIMIZAÇÃO DE OUTROS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS .....	30
4.6 OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA.....	31
4.7 LIMITE DE DETECÇÃO (LD) .....	32
4.8 LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ) .....	32
4.9 REPETITIBILIDADE.....	33
4.10. DETERMINAÇÃO DE NITRITO EM AMOSTRA DE INIBIDOR DE CORROSÃO.....	33
<b>5. CONCLUSÃO</b> .....	36
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	37

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1: A) Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo. B) Voltamograma cíclico.....	13
Figura 2: Variação da corrente faradaica e capacitiva em técnicas de pulso.....	15
Figura 3: Forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada. ....	15
Figura 4. Voltamograma cíclico completo para: (a) branco. $v = 75 \text{ mV s}^{-1}$ . (b) uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) no eletrólito suporte tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80, $v = 75 \text{ mV s}^{-1}$ . ....	19
Figura 5. Voltamogramas do eletrólito suporte $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ (branco), com e sem desaeração ( $\text{N}_2$ ), com eletrodo de carbono vítreo e após a adição de nitrito $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80. ....	20
Figura 6. Voltamogramas cíclicos para uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80 em função da velocidade de variação de potencial ( $v$ )...	21
Figura 7. Variação do $i_{pa}$ com $v$ para uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80.....	22
Figura 8. Variação do $i_{pa}$ com $v^{1/2}$ para uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80.....	23
Figura 9. Variação da função corrente ( $i_{pa} \cdot v^{-1/2}$ ) do pico de oxidação dos íons nitrito com a velocidade ( $v$ ) para uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80.....	23
Figura 10. Efeito do eletrólito suporte sobre os voltamogramas de onda quadrada em eletrodo de carbono vítreo.....	25

Figura 11. Voltamogramas de onda quadrada do branco e solução $\text{NO}_2^-$ $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de carbono vítreo.....	25
Figura 12. Efeito do eletrólito de suporte sobre os voltamogramas de onda quadrada para $\text{NO}_2^-$ $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de carbono vítreo.....	26
Figura 13. Efeito da concentração do eletrólito de suporte $\text{Na}_2\text{WO}_4$ sobre os voltamogramas de onda quadrada para $\text{NO}_2^-$ $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em eletrodo de carbono vítreo.....	27
Figura 14. Efeito do pH sobre o pico de potencial e corrente para voltametria de onda quadrada sobre eletrodo de carbono vítreo. $[\text{NO}_2^-] = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .....	28
Figura 15. Efeito da frequência sobre os voltamogramas de onda quadrada. $[\text{NO}_2^-] = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 7,80.....	29
Figura 16. Efeito da altura de pulso sobre os voltamogramas de onda quadrada. $[\text{NO}_2^-] = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH = 7,80.....	30
Figura 17. Curva analítica. Faixa de concentração de nitrito: 30 – 270 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . f = 50 Hz; pH = 7,80; PH = 30 mV; SI = 5mV.....	31
Figura 18. Curva para determinação de nitrito em amostra de anticorrosivo (Aquaplan <sup>®</sup> 2221); 10 mL de $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , 510 $\mu\text{L}$ de anticorrosivo e adições sucessivas de 10 $\mu\text{L}$ de padrão.....	35

## ***LISTA DE TABELAS***

Tabela 1. Influência de $v$ sobre os parâmetros eletroquímicos do pico anódico obtidos para uma solução $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80.....	21
Tabela 2. Eletrólitos suporte usados no estudo.....	24
Tabela 3. Parâmetros experimentais otimizados para determinação de nitrito.....	31
Tabela 4. Parâmetros da curva analítica para nitrito obtidos por SWV sobre eletrodo de carbono vítreo.....	33
Tabela 5. Repetibilidade para uma solução de $\text{NO}_2^-$ $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em $\text{Na}_2\text{WO}_4$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e pH = 7,80 usando SWV. $f = 50 \text{ Hz}$ ; $SI = 5 \text{ mV}$ ; $PH = 30 \text{ mV}$ .....	34
Tabela 6. Resultados obtidos para a quantificação de nitrito em amostra de anticorrosivo (Aquaplan® 2221) através do método de adição de padrão.....	35

## ***ABREVIATURAS E SÍMBOLOS***

$\Sigma$	somatória
$\mu\text{A}$	microampére
$\mu\text{L}$	microlitro
B	inclinação da curva de calibração / coeficiente angular
DP	desvio padrão do coeficiente linear da curva de regressão
RSD	desvio padrão relativo (do inglês relative standard deviation)
$E_{\text{pa}}$	potencial de pico anódico
$i_{\text{pa}} \cdot v^{-1/2}$	função corrente
$i_{\text{pa}}$	corrente de pico anódico
LD	limite de detecção
LQ	limite de quantificação
mV	milivolts
$\text{mV s}^{-1}$	milivolts por segundo
$\text{mol L}^{-1}$	mol por litro
n	número de medições
r	coeficiente de correlação
v	velocidade de variação de potencial
V	volts
VC	voltametria cíclica
SWV	voltametria de onda quadrada (do inglês square wave voltammetry)
vs	versus
$X_i$	valor individual de uma medição
$\bar{X}$	média aritmética de um pequeno número de medições
f	freqüência na voltametria de onda quadrada
PH	altura de pulso na voltametria de onda quadrada (do inglês pulse height)
pH	potencial hidrogeniônico
SI	incremento de varredura na voltametria de onda quadrada (do inglês scan increment)



## **RESUMO**

Demonstramos, neste trabalho, a viabilidade do uso do  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  como eletrólito suporte, sendo que para isso, foi realizado o estudo do comportamento eletroquímico dos íons nitrito, em  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80, usando eletrodo de carbono vítreo e voltametria cíclica. O comportamento voltamétrico dos íons nitrito foi caracterizado por um pico de oxidação bem definido ( $E_{pa} = 1,334 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ). Foi realizada a análise de alguns critérios em função da variação de velocidade do potencial, que caracterizaram o processo eletródico como sendo eletroquimicamente irreversível e controlado por difusão, sugerindo a ausência de uma reação química acoplada à transferência eletrônica no processo de oxidação dos íons nitrito.

O estudo da otimização de parâmetros experimentais (pH, frequência, concentração do eletrólito suporte, altura de pulso e incremento de varredura) foi realizado usando voltametria de onda quadrada. Com este estudo, foi possível obter as melhores condições de trabalho para a construção de uma curva analítica, com intervalo de concentração de nitrito de  $3,0 \times 10^{-5} - 2,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . Os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) obtidos foram respectivamente,  $1,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  e  $4,6 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Finalmente, empregando-se as melhores condições experimentais, determinamos a concentração de nitrito em uma amostra de anticorrosivo (Aquaplan<sup>®</sup> 2221) através de voltametria de onda quadrada.

**Palavras-chave:** Nitrito; Eletroquímica; Eletroanalítica.

## **1. INTRODUÇÃO**

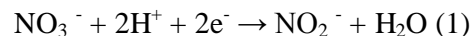
### **1.1 NITRITO**

A determinação de nitrito é um assunto importante, uma vez que ele é um aditivo alimentício muito usado na conservação de carnes e cura de embutidos. O nitrito também é um agente poluidor potencial de águas naturais, nas quais pode estar presente devido à decomposição de matéria orgânica nitrogenada [1].

Entretanto, é adicionado à água usada em processos industriais, como inibidor da corrosão podendo, assim, estar presente em esgotos [2]. Sob o ponto de vista ecológico, esta espécie química tem causado certa preocupação, pois o nitrato de amônio presente nos fertilizantes pode ser convertido a nitrito, causando a contaminação de rios e lençóis freáticos.

Embora o nitrito seja um poluente de águas, é muito útil quando usado como agente de cura, fixador de cor e conservante do “flavor” em diferentes produtos derivados de carne. O nitrito é também importante na proteção destes produtos contra microorganismos que podem causar o envenenamento, tal como *Clostridium botulinum*, que causa o botulismo [3,4]. Neste caso, o nitrito é seguro se usado nos níveis recomendados, sendo importante o controle da sua concentração.

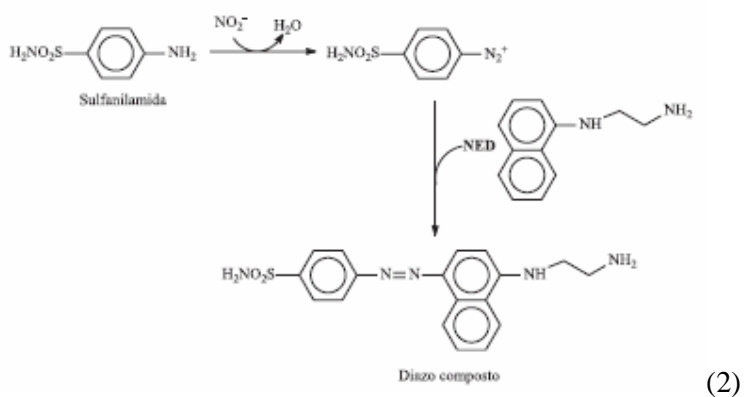
O excesso de nitrito em águas representa um risco potencial para a saúde, pois pode causar a meta-hemoglobinemia (“síndrome do bebê-azul”) em recém-nascidos e mesmo em adultos com particular deficiência enzimática. A quantidade de nitrito deve também ser controlada devido à possível formação de nitrosaminas carcinogênicas, pela sua reação com aminas secundárias presentes no estômago de mamíferos [5]. O nitrato pode também ser convertido a nitrito pela ação de algumas enzimas da saliva e bactérias específicas, de acordo com a equação 1 [6]:



## 1.2 DETERMINAÇÃO ANALÍTICA DE NITRITO

Grande número de metodologias analíticas têm sido propostas para determinação de íons nitrato e nitrito, incluindo a associação de procedimentos cromatográficos, espectrofotométricos e potenciométricos [7,8,9]. Os métodos espectrofotométricos são freqüentemente empregados, pelos baixos limites de detecção, pela rapidez, simplicidade e versatilidade de reagentes cromogênicos [7, 8, 9, 10].

O método oficial para determinação do nitrito envolve, geralmente, os procedimentos espectrofotométricos baseados na reação de Griess, na qual o nitrito reage com a sulfanilamida em meio ácido [13, 12, 14]. O diazo composto formado reage com o cloridrato de N-(1-naftil) etilenodiamina (NED), gerando um composto de coloração vermelha intensa, de acordo a Equação 2. A reação é controlada pelo tempo, e o produto deve ser determinado entre 10 min e 2 h após a mistura dos reagentes. A equação 2 representa a reação usada no método de Griess, que foi proposto por Sawicki *et al.* após investigarem diferentes sistemas [13,12,14].



A principal desvantagem deste método é a necessidade de se empregar colunas de cádmio envelopado em cobre para redução do nitrato e uma solução de cloreto de cádmio para extração dos íons de amostras sólidas. A coluna de redução precisa ser regenerada após a passagem de algumas amostras e desta regeneração resultam resíduos que precisam ser descartados, bem como o próprio amálgama depois de um período de

uso [7, 8, 11]. A tendência atual é disponibilizar procedimentos acessíveis e que gerem menos resíduos tóxicos para descarte [15]. Sendo assim, o desenvolvimento de metodologias eletroanalíticas para determinação de nitrito tem chamado atenção, devido ao baixo custo, bons resultados e praticidade.

Os íons nitrito podem ser oxidados ou reduzidos diretamente sobre a superfície de um eletrodo de carbono vítreo [16, 17, 18, 19]. Infelizmente, nenhuma opção é particularmente favorável em termos de eletroanálise direta, pois a necessidade de se aplicar grandes valores de potenciais, acabam por afetar a sensibilidade e seletividade da técnica [20, 18, 19, 21]. Existem algumas formas de se contornar esses problemas: Modificando-se a superfície do eletrodo de trabalho e fazendo uso de mediadores electrocatalíticos [22, 23, 24].

### ***1.3 MÉTODOS ELETROQUÍMICOS***

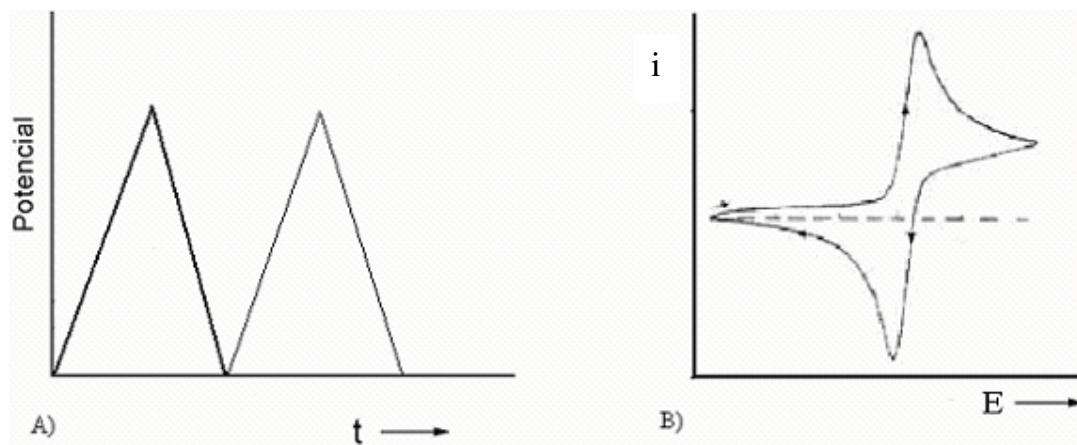
Um conjunto de técnicas voltamétricas de análises, conhecido pela denominação abrangente de técnicas eletroanalíticas, está sendo cada vez mais utilizado em áreas do conhecimento tão distintas como medicina, bioquímica, biologia molecular, química ambiental e físico-química, com o objetivo de se obter informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias [25]. Estudos de processos de oxidação e redução em vários meios, de adsorção em superfícies e de mecanismo de transferência de elétrons, inclusive com a utilização de eletrodos modificados, exemplificam algumas das numerosas aplicações atuais das chamadas técnicas eletroanalíticas [26].

Uma de suas mais importantes características relaciona-se com o fato destas técnicas possibilitarem o estabelecimento de relações diretas entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga. Como as medidas destas propriedades são facilmente acessíveis experimentalmente, as técnicas eletroanalíticas são adequadamente utilizadas na quantificação de espécies de interesse nas diferentes áreas de estudo. Uma grande vantagem destas técnicas consiste na possibilidade das análises serem realizadas diretamente na amostra sem necessidade de etapas de pré-purificações ou de separações prévias, além de tornar possível a análise de materiais coloridos ou amostras contendo partículas sólidas dispersas [27].

Uma etapa crucial para o sucesso das determinações eletroanalíticas é a escolha adequada do eletrólito suporte. Tal espécie química deve satisfazer as seguintes exigências [42]: alta solubilidade, alto grau de ionização e ser estável química e eletroquimicamente no solvente a ser empregado.

### 1.3.1. VOLTAMETRIA CÍCLICA

Na voltametria cíclica o eletrodo de trabalho é submetido a uma varredura de potenciais (sentido direto e inverso) a velocidade constante (figura 1 (A)). A corrente resultante da varredura de potenciais é diretamente registrada em um gráfico  $i$  vs.  $E$  chamado voltamograma. Esta técnica é adequada para o estudo de processos mecanísticos e qualitativos.



**Figura 1: A) Representação esquemática da aplicação de potencial em função do tempo. B) Voltamograma cíclico**

Os potenciais em que ocorre a reversão são chamados de potenciais de inversão e são escolhidos de forma que possamos observar a oxidação e a redução, controlada por difusão. O transporte de massa somente por difusão é garantido utilizando um eletrólito suporte e a solução mantida sem agitação mecânica [28].

Existem dois componentes principais que determinam as reações que ocorrem no eletrodo, a transferência difusional de massa do analito em solução para a superfície do eletrodo, e a transferência heterogênea de carga entre o analito e o eletrodo, em alguns casos ainda pode ocorrer reações químicas acopladas a algum destes processos.

Para uma reação reversível, ou seja, uma reação que ocorre com velocidade suficientemente alta para estabelecer um equilíbrio dinâmico na interface, apenas a etapa de transferência de massa irá ditar as regras do processo e é dado pela a equação (3) de Randles-Sevcik.

$$i_p = 2,686 \times 10^5 n^{3/2} A C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (3)$$

onde  $i_p$  é a corrente de pico em A,  $n$  é o número de elétrons envolvidos no processo,  $A$  é a área do eletrodo ( $\text{cm}^2$ ),  $D_o$  é o coeficiente de difusão ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) e  $C_o$  é a concentração da espécie em solução ( $\text{mol cm}^{-3}$ ),  $v$  é a velocidade de varredura ( $\text{V s}^{-1}$ ).

Para uma reação reversível a corrente de pico varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de varredura. Outros critérios para reversibilidade são a razão da corrente de pico anódico e catódico igual a unidade e independente de  $v$ , o potencial de pico não variando com a velocidade de varredura de potencial e a razão  $i_p/v^{1/2}$  constante e independente de  $v$  [29].

### 1.3.2. VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA

Na voltametria de onda quadrada (SWV), a forma da curva de corrente-potencial é proveniente da aplicação de potenciais que variam de acordo com uma escada (figura 3). Tais potenciais apresentam largura Pulse Width e altura PH. A figura 3 mostra também o incremento de varredura (SI) e a frequência da aplicação dos pulsos de potencial. As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos ( $I_f$ ) e reversos ( $I_r$ ) e o sinal é obtido como uma intensidade da corrente resultante de forma diferencial ( $I_f - I_r$ ), apresentando assim excelente sensibilidade e alta rejeição a correntes capacitivas. Em todas estas técnicas, como a corrente capacitiva é proporcional a  $e^{-t/RC}$ , onde  $t$  é o tempo,  $R$  a resistência da solução e  $C$  a capacitância da dupla camada, e a corrente faradaica é aproximadamente proporcional a  $t^{-1/2}$ , o decaimento da primeira, após a aplicação do pulso de potencial, é muito mais rápido que o da última. Assim, as medidas de corrente somente são realizadas após a contribuição da corrente capacitiva ter se minimizado. A Figura 2 apresenta as dependências das correntes faradaica e capacitiva com relação ao tempo e o ponto onde a medida de corrente é realizada, considerando-se as técnicas de pulso.

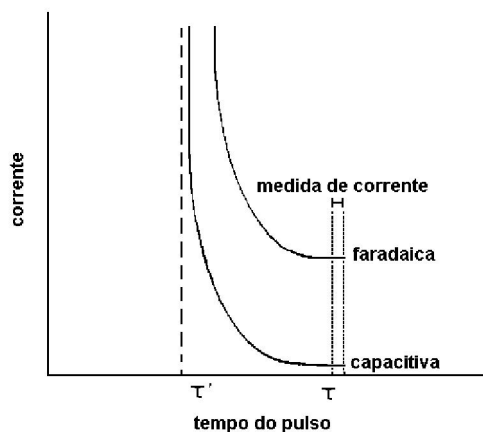


Figura 2: Variação da corrente faradaica e capacitiva em técnicas de pulso

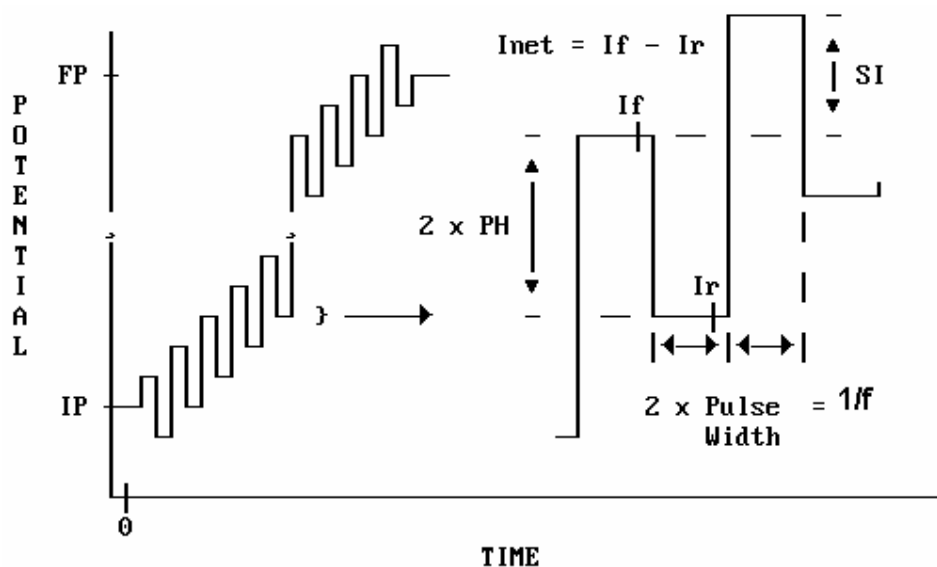


Figura 3: forma de aplicação do potencial na voltametria de onda quadrada

Os limites de detecção para esta técnica são relatados entre  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup> [23].

## **2. OBJETIVOS**

Demonstrar a viabilidade do uso de tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ) como eletrólito suporte para aplicações eletroanalíticas.

Estudar o comportamento eletroquímico dos íons nitrito usando eletrodo de carbono vítreo através de voltametria cíclica.

Otimizar parâmetros experimentais para determinação eletroanalítica de íons nitrito através de voltametria de onda quadrada.

Determinar a concentração de íons nitrito em uma amostra de anticorrosivo através de voltametria de onda quadrada.

## **3. PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1. REAGENTES**

Todos os reagentes utilizados apresentavam grau de pureza analítico. A água foi purificada com um sistema de purificação Micro química MQAMA301.

O nitrito de sódio 99 % (Carlos Erba do Brasil S.A) foi utilizado no preparo das soluções padrão de nitrito na concentração de  $1,50 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  em balão volumétrico de 10 mL por dissolução de quantidade apropriada da substância em água destilada e desionizada.

A amostra de anticorrosivo (Aquaplan<sup>®</sup> 2221) foi cedida gentilmente pela Aquaplan Tecnologia Ltda. Uma alíquota da amostra (3  $\mu\text{L}$ ) foi diluída com água destilada em um balão volumétrico de 10 mL.

A solução de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  utilizada como eletrólito suporte foi preparada através da dissolução com água desionizada, de quantidade adequada de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  em um balão volumétrico de 200 mL.

Soluções aquosas de hidróxido de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e ácido fosfórico  $6 \text{ mol L}^{-1}$  para ajuste de pH das soluções dos eletrólitos suporte: tungstato de sódio, tampão BR, tampão fosfato e cloreto de potássio.

As soluções de trabalho foram preparadas por microadições de alíquotas adequadas da solução padrão na célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte.



Para o polimento do eletrodo foi utilizado óxido de alumínio-VETEC ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) granulação 0,05  $\mu\text{m}$ , adicionado em pequenas porções em pedaços de feltro.

### **3.2. EQUIPAMENTOS**

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato/galvanostato Modelo 263A EG&G PAR em conjunto com um kit de micro célula modelo K0264 com um sistema de multi-eletrodos constituídos de um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (ECV) da BAS MF-2012, um eletrodo de referência de Ag/AgCl e um contra eletrodo de platina da EG&G PAR acoplado ao software M 270.

As medidas de pH foram realizadas em um potenciômetro ORION Modelo 720A. Um ultra-som METASOM-14 foi utilizado para a limpeza do eletrodo de trabalho. Micropipeta de precisão DIGIPET 10-100  $\mu\text{L}$  e um agitador magnético FANEM Modelo 257 foram utilizados, respectivamente, para adição e homogeneização do sistema.

### **3.3 ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS**

Os estudos realizados por voltametria cíclica e voltametria de onda quadrada foram conduzidos utilizando-se intervalo de varredura de potencial de 0,2 – 1,7 V e 0,6 – 1,8 V vs Ag/AgCl, respectivamente.

Os voltamogramas foram obtidos respeitando-se as seguintes observações: agitação de 30 s após a adição do padrão; 60 s de polimento do eletrodo; 45 s de banho de ultra-som para limpeza do eletrodo; 30 s de repouso (equilíbrio eletrodo-solução).

O estudo do comportamento eletroquímico do nitrito foi realizado por voltametria de onda quadrada, sendo que para isto foram obtidos voltamogramas de soluções  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em tungstato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,80.

Para o estudo comparativo entre tungstato e outros eletrólitos suporte (KCl, tampão BR, tampão fosfato) comumente utilizados para a espécie eletroativa  $\text{NO}_2^-$ , foram obtidos voltamogramas de onda quadrada de 10 mL de cada um destes eletrólitos na ausência (branco) e na presença de nitrito  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Em seguida foi realizado um estudo para otimizar parâmetros experimentais (concentração do eletrólito de suporte, pH, frequência, altura de pulso e incremento de

varredura). Para estudo da influência da concentração do eletrólito de suporte foram obtidos voltamogramas de onda quadrada para soluções  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em 10 mL do eletrólito de suporte (tungstato de sódio) nas concentrações: 0,05, 0,1, 0,5 e  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ .

O estudo da influência do pH foi conduzido através da obtenção de voltamogramas de onda quadrada para soluções de nitrito  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em 10 mL de tungstato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes valores de pH ( 1,2; 3,0; 6,0; 7,0; 7,8; 10,0; 11,0; 12,0).

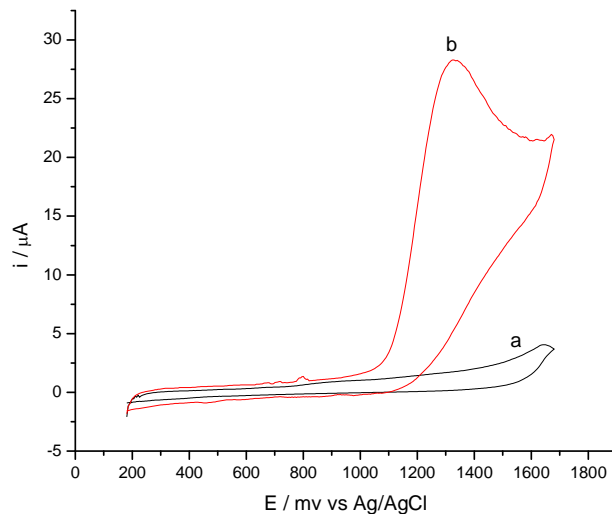
A influência dos parâmetros referentes à voltametria de onda quadrada (frequência (f), altura de pulso (PH) e incremento de varredura (SI) ) foram investigados, sendo que para isto foram obtidos voltamogramas SWV de soluções contendo nitrito na concentração  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em 10 mL de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e pH 7,80.

Para obtenção da curva analítica, voltamogramas de onda quadrada foram obtidos para soluções de nitrito em diferentes concentrações ( $30 - 270 \mu \text{ mol L}^{-1}$ ) em 10 mL de tungstato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $f = 50 \text{ Hz}$ ,  $\text{pH} = 7,8$ ,  $\text{PH} = 30 \text{ mV}$  e  $\text{SI} = 5 \text{ mV}$ .

## ***4. RESULTADOS E DISCUSSÃO***

### ***4.1 COMPORTAMENTO CICLOVOLTAMÉTRICO DO NITRITO***

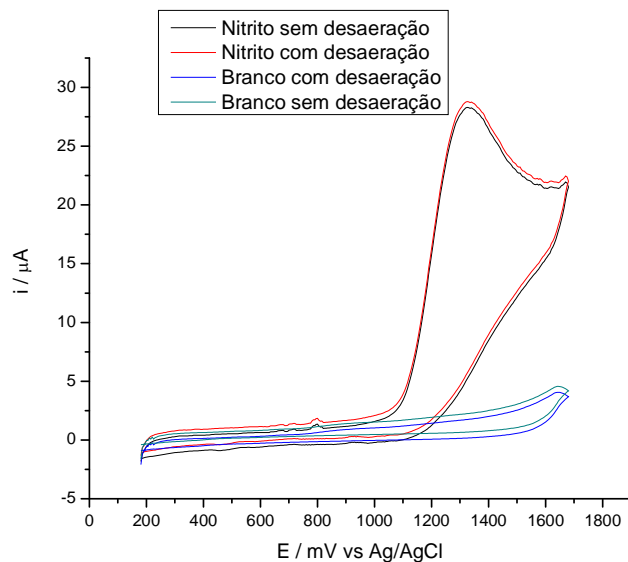
O comportamento ciclovoltagemétrico dos íons nitrito, sobre eletrodo de carbono vítreo, foi avaliado na presença de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Na figura 4 observa-se o voltamograma cíclico, após varredura de potencial na direção positiva de +0,2 a +1,70 V voltando, em seguida, ao potencial inicial de +0,20 V vs Ag/AgCl.



**Figura 4.** Voltamograma cíclico para: (a) branco.  $v = 75 \text{ mV s}^{-1}$ . (b) uma solução  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ) no eletrólito suporte tungstato de sódio ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ )  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80,  $v = 75 \text{ mV s}^{-1}$ .

O voltamograma cíclico obtido para uma solução  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito mostra um pico bem definido na região de oxidação em +1,334 V .

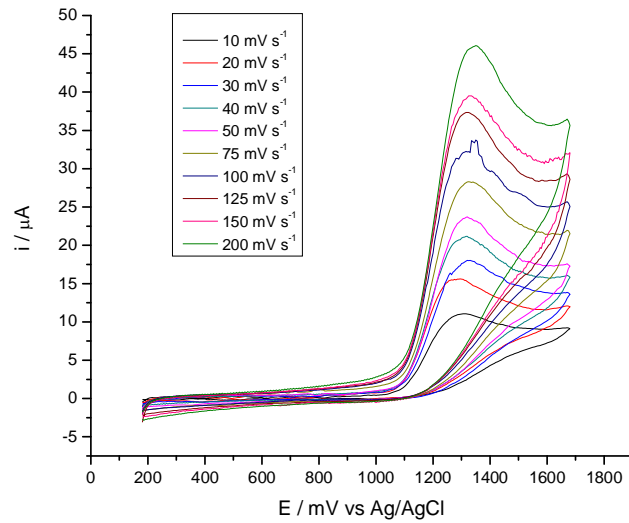
O voltamograma obtido para o branco (figura 4a) não apresenta correntes características de pico. Experimentalmente, verificou-se que a desaeração do sistema não provocou mudanças significativas nos voltamogramas cíclicos do branco e da solução de nitrito. Sendo assim, a desaeração da célula antes das medidas voltamétricas não se faz necessária (figura 5).



**Figura 5.** Voltamogramas do eletrólito suporte  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  (branco), com e sem desaeração ( $\text{N}_2$ ), com eletrodo de carbono vítreo e após a adição de nitrito  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80.

#### 4.2 INFLUÊNCIA DA VELOCIDADE DE VARIAÇÃO DE POTENCIAL

O comportamento eletroquímico dos íons nitrito foi estudado avaliando-se a influência da velocidade de variação de potencial ( $\nu$ ), no intervalo de 10 a  $200 \text{ mV s}^{-1}$ , no eletrólito suporte  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,80 sobre o pico de oxidação dos íons nitrito. Os voltamogramas cíclicos obtidos para uma solução  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  estão apresentados na figura 6. De acordo com os voltamogramas cíclicos obtidos constata-se que um aumento gradativo da  $\nu$  leva a um acréscimo na corrente de pico anódica.

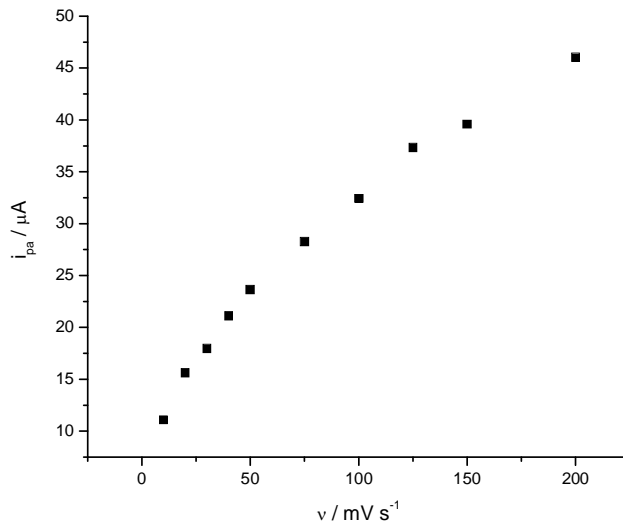


**Figura 6.** Voltamogramas cíclicos para uma solução  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80 em função da velocidade de variação de potencial ( $v$ ).

O gráfico obtido a partir dos valores da  $i_{pa}$  em função do aumento da velocidade  $v$  de 10 para  $200 \text{ mV s}^{-1}$  (tabela 1) apresenta um comportamento não linear entre estes dois parâmetros. Este comportamento é característico de um transporte de massa difusional (figura 7) [32, 33, 34, 35].

**Tabela 1.** Influência de  $v$  sobre os parâmetros eletroquímicos do pico anódico obtidos para uma solução  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  pH 7,80.

$v$ ( $\text{mV s}^{-1}$ )	$i_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	$E_{pa}$ (V vs. Ag/AgCl)	$v^{1/2}$ ( $\text{mV s}^{-1}$ ) <sup>1/2</sup>	$i_{pa} \cdot v^{-1/2}$ ( $\mu\text{AV}^{-1/2}\text{s}^{1/2}$ )
10,0	11,08	1,311	3,16	3,50
20,0	15,59	1,296	4,47	3,49
30,0	17,97	1,329	5,48	3,28
40,0	21,08	1,315	6,32	3,33
50,0	23,63	1,320	7,07	3,34
75,0	28,24	1,334	8,66	3,26
100,0	32,44	1,344	10,00	3,24
125,0	37,31	1,320	11,18	3,34
150,0	39,59	1,334	12,25	3,23
200,0	46,00	1,351	14,14	3,25

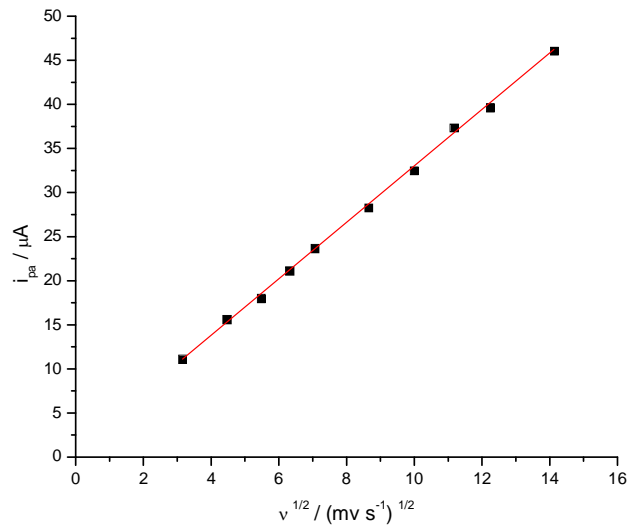


**Figura 7.** Variação do  $i_{pa}$  com  $v$  para uma solução  $1,00 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de nitrito em Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,10 mol L<sup>-1</sup>, pH 7,80.

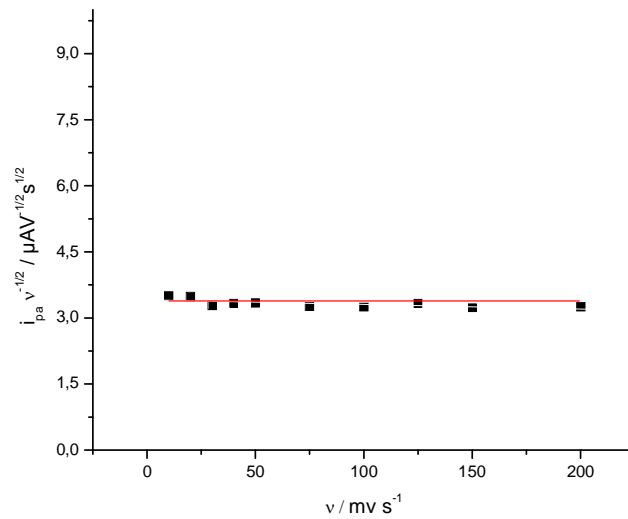
Um deslocamento do  $E_{pa}$  para valores mais positivos (tabela 1) é observado com o aumento da  $v$ . Este comportamento está de acordo com o previsto teoricamente para uma transferência eletrônica irreversível ou uma transferência eletrônica perturbada por reações químicas acopladas [32,33].

Em sistemas irreversíveis, a  $i_{pa}$  varia linearmente com a raiz quadrada da velocidade de variação de potencial,  $v^{1/2}$ , passando pela origem dos pontos [32,33,35,34]. Esse comportamento ocorreu com o nitrito como pode ser observado na figura 8.

Um critério bastante utilizado para determinar se a irreversibilidade do processo eletrodico é decorrente de uma transferência eletrônica lenta ou de uma reação química acoplada é a análise da variação da função corrente ( $i_{pa} \cdot v^{-1/2}$ ) com o aumento de  $v$  (tabela 1). A  $i_{pa} \cdot v^{-1/2}$  é um parâmetro que independe de  $v$  para processos irreversíveis se a irreversibilidade não for proveniente de reações químicas acopladas ao processo de transferência eletrônica. Assim, a inexistência de um aumento ou diminuição gradual da função corrente com o aumento da  $v$  de 10 para 200 mV s<sup>-1</sup> para a oxidação dos íons nitrito sugere a ausência de uma reação química acoplada a transferência eletrônica (figura 9) [32,34,35].



**Figura 8.** Variação da  $i_{pa}$  com  $v^{1/2}$  para uma solução  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80.



**Figura 9.** Variação da função corrente ( $i_{pa} \cdot v^{-1/2}$ ) do pico de oxidação dos íons nitrito com a velocidade ( $v$ ) para uma solução  $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ , pH 7,80.

### **4.3 PROPOSTA DE MECANISMO PARA A OXIDAÇÃO ELETROQUÍMICA DE NITRITO**

Barbara e Piotr utilizando voltametria cíclica e técnicas espectrofotométricas propuseram um mecanismo (equações 4, 5 e 6) para a oxidação de íons nitrito sobre a superfície de eletrodos sólidos (entre eles, eletrodo de carbono vítreo) [36].



### **4.4 COMPARAÇÃO ENTRE ELETRÓLITOS DE SUPORTE**

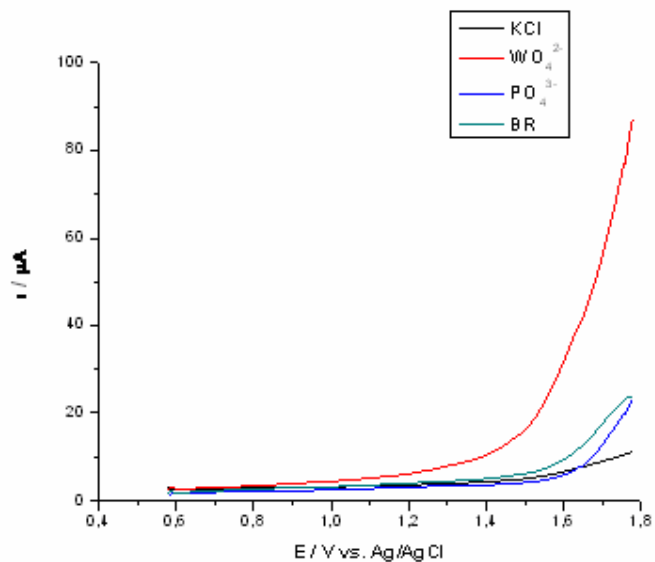
É comum encontrar na literatura trabalhos eletroanalíticos, envolvendo nitrito, que fazem uso de eletrólitos suporte tais como: tampão BR [37], tampão fosfato [38] e cloreto de potássio [23]. No entanto a literatura carece de trabalhos que demonstrem o uso de tungstato como eletrólito de suporte para este fim. Foi feito um estudo comparativo entre alguns eletrólitos de suporte comumente utilizados e tungstato. A tabela 2 mostra os eletrólitos usados no estudo e alguns de seus parâmetros.

Tabela 2. Eletrólitos suporte usados no estudo.

<b>Eletrólito</b>	<b>Concentração mol L<sup>-1</sup></b>	<b>pH</b>
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>	0,1	7,80
KCl	0,1	7,80
Tampão Fosfato	0,05	7,90
Tampão BR	0,05	7,80

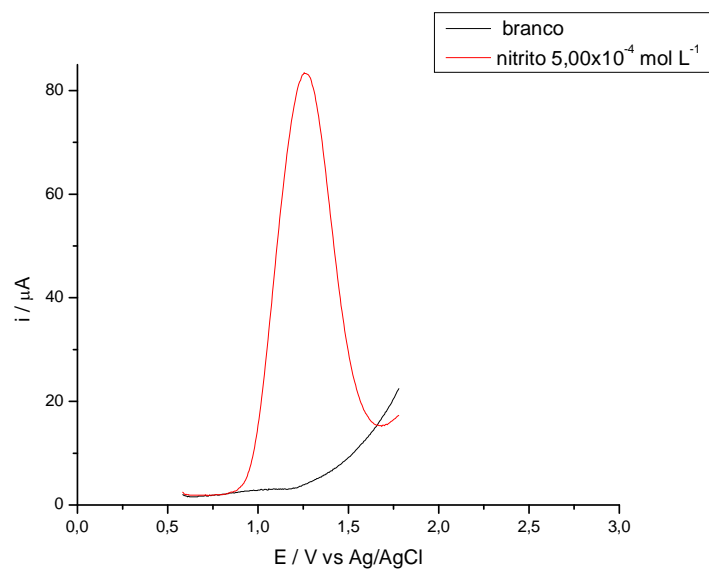
Foram obtidos voltamogramas de onda quadrada (figura 10) para os eletrólitos suporte acima citados, sob as condições mencionadas na tabela 2.





**Figura 10.** Efeito do eletrólito suporte sobre os voltamogramas de onda quadrada em eletrodo de carbono vítreo.

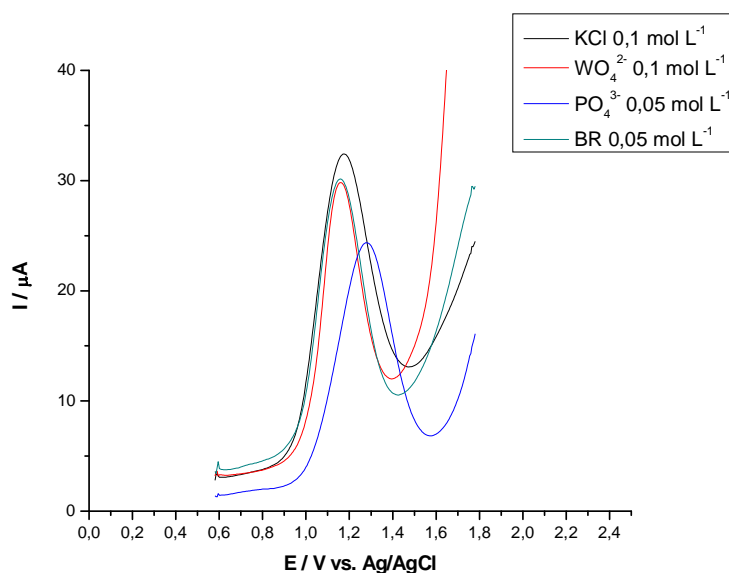
Para verificar o comportamento eletroquímico dos íons nitrito em tungstato de sódio, foi obtido um voltamograma de onda quadrada (figura 11) de uma solução  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  pH 7,80.



**Figura 11.** Voltamogramas de onda quadrada do branco e solução  $\text{NO}_2^- 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em eletrodo de carbono vítreo.

A análise da figura 11 permite concluir que a adição de nitrito provocou o surgimento de um pico anódico em + 1,28 V. Conclui-se que é possível utilizar tungstato de sódio como eletrólito suporte para aplicações eletroanalíticas envolvendo íons nitrito, pois os mesmos se oxidam sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo.

Para fins comparativos, foram obtidos voltamogramas de onda quadrada de soluções  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em diferentes eletrólitos suporte (figura 12). As condições para os eletrólitos suporte se encontram na tabela 2.



**Figura 12.** Efeito do eletrólito de suporte sobre os voltamogramas de onda quadrada para  $\text{NO}_2^-$   $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em eletrodo de carbono vítreo.

É possível observar que os voltamogramas acima indicam que os íons nitrito se oxidam na superfície do eletrodo de carbono vítreo em potenciais de aproximadamente + 1,18 V para os eletrólitos KCl,  $\text{WO}_4^{2-}$  e tampão BR. Já para o tampão fosfato o potencial observado, para oxidação dos íons nitrito, foi de aproximadamente 1,28 V. Estes resultados reforçam a conclusão de que o tungstato de sódio pode ser utilizado como eletrólito suporte para nitrito. A partir deste ponto o tungstato de sódio foi adotado como eletrólito suporte para os íons nitrito.

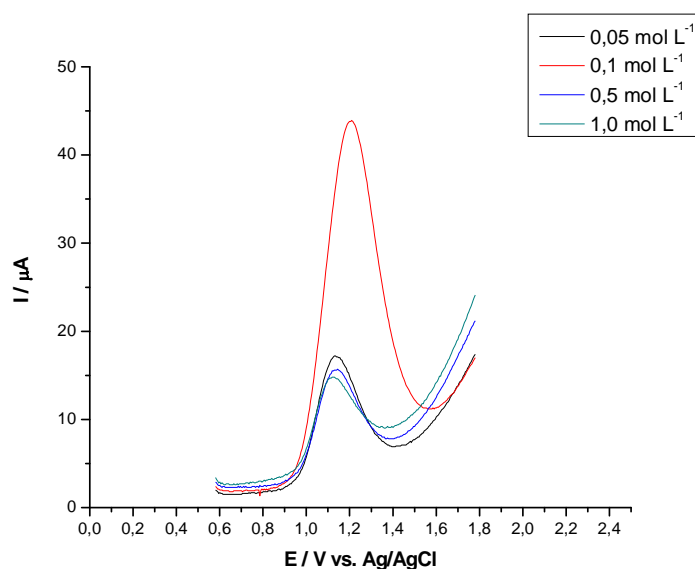
#### **4.5 OTIMIZAÇÃO DE PARÂMETROS EXPERIMENTAIS**

A otimização de um procedimento analítico objetiva obter o melhor sinal analítico. Isso envolveu um estudo sistemático dos efeitos dos parâmetros experimentais

sobre a resposta da voltametria de onda quadrada. Os parâmetros experimentais estudados foram: concentração do eletrólito suporte, pH, frequência (f), altura de pulso (PH) e incremento de varredura (SI).

#### 4.5.1 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DO ELETRÓLITO SUPORTE

Estudos mostrando o efeito da concentração do eletrólito suporte (tungstato de sódio) sobre o pico de potencial e intensidade de corrente foram realizados para soluções de nitrito  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  usando eletrodo de carbono vítreo (figura 13).

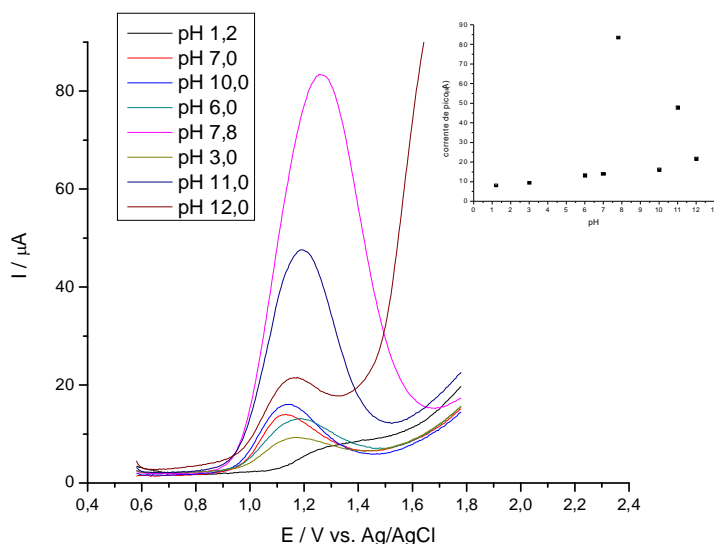


**Figura 13.** Efeito da concentração do eletrólito de suporte  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  sobre os voltamogramas de onda quadrada para  $\text{NO}_2^- 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em eletrodo de carbono vítreo.

Observando os voltamogramas concluímos que a concentração do eletrólito de suporte exerce pouca influência sobre o potencial de oxidação dos íons nitrito, entretanto, a intensidade de corrente, e conseqüentemente a sensibilidade da técnica, aumenta de maneira considerável quando se emprega tungstato na concentração de 0,1 M. Como a melhor resposta para a oxidação dos íons nitrito foi obtida quando o eletrólito suporte estava presente na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , para aplicações posteriores utilizamos tungstato somente na concentração de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.5.2 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DO pH

Estudos a respeito do efeito do pH sobre o pico de potencial e intensidade de corrente foram realizados para soluções de nitrito  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tungstato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  (figura 14). Observa-se que o pH influencia consideravelmente a intensidade do pico de corrente resultante da oxidação dos íons nitrito sobre a superfície do eletrodo de carbono vítreo. Em um procedimento analítico como este, a sensibilidade do método é diretamente afetada pela intensidade do sinal. Sendo assim, o pH ideal para se fazer as medidas é 7,80.

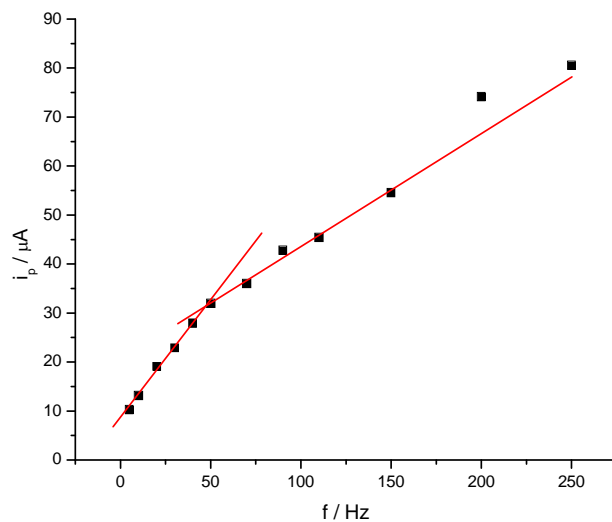


**Figura 14.** Efeito do pH sobre o pico de potencial e corrente para voltametria de onda quadrada sobre eletrodo de carbono vítreo.  $[\text{NO}_2^-] = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 4.5.3 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA FREQUÊNCIA

A frequência é um dos parâmetros mais importantes na voltametria de onda quadrada, pois o mesmo determina a intensidade do sinal, que por sua vez, a sensibilidade da técnica [37]. A figura 15 mostra que a corrente de pico anódica apresenta linearidade abaixo de 50 Hz. Para valores maiores de  $f$ , o efeito sobre o pico de corrente foi pouco significativo (figura 15) e nós não os utilizamos, pois apresentam um

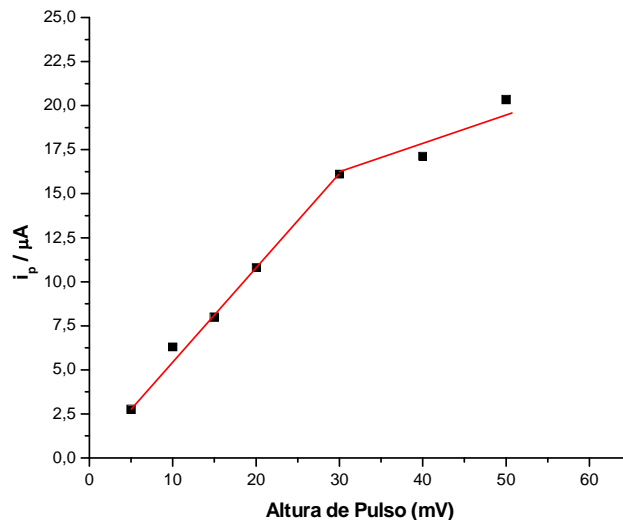
desvio da teoria SWV [30]. Conclui-se que, em princípio, a frequência de 50Hz seria a mais interessante, pois é a que proporciona maior pico de corrente, conseqüentemente maior sensibilidade para a técnica de determinação eletroanalítica de nitrito.



**Figura 15.** Efeito da frequência sobre os voltamogramas de onda quadrada.  $[\text{NO}_2^-] = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{WO}_4 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 7,80$ .

#### **4.5.4 ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ALTURA DE PULSO (PH)**

A altura de pulso é outro parâmetro que influencia fortemente o pico de corrente na SWV, sendo assim, determina a sensibilidade da técnica [37]. A Figura 16 ilustra que a corrente de pico tem uma dependência praticamente linear para valores inferiores a 30 mV. Para maiores valores de altura de pulso, não foram observadas variações significativas no pico de corrente (Figura 16). Sendo assim, para aplicações posteriores, foi escolhido o valor de 30 mV para a altura de pulso.



**Figura 16.** Efeito da altura de pulso sobre os voltamogramas de onda quadrada.  $[NO_2^-] = 5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $Na_2WO_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $pH = 7,80$ .

Finalmente, como a variação do incremento de varredura (SI) não exerceu grande influência na intensidade de corrente de pico, o valor de 5 mV foi adotado para este parâmetro.

#### **4.5.5 OTIMIZAÇÃO DE OUTROS PARÂMETROS EXPERIMENTAIS**

Outros parâmetros que também influenciam diretamente na resposta da  $i_{pa}$  foram avaliados: tempo de equilíbrio, tempo de agitação e tempo de polimento do eletrodo.

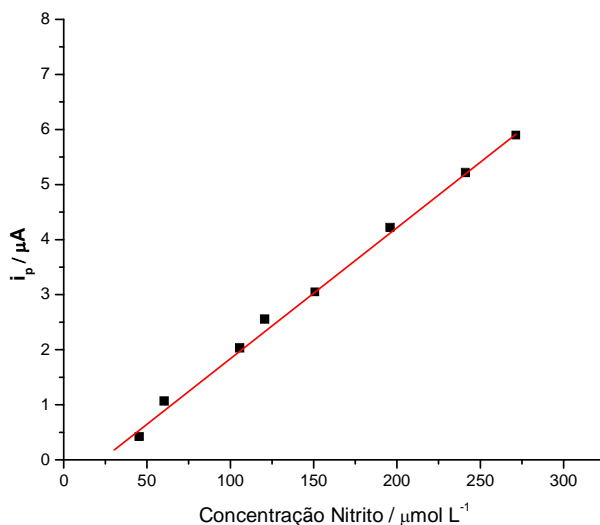
De acordo com os estudos realizados, os parâmetros instrumentais mais adequados para a aplicação da metodologia eletroanalítica para a determinação de nitrito podem ser visualizadas na tabela 3.

**Tabela 3.** Parâmetros experimentais otimizados para determinação de nitrito.

Eletrólito suporte	Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub>
Concentração do eletrólito suporte	0,1 mol L <sup>-1</sup>
pH	7,8
Frequência	50 Hz
Altura de Pulso	30 mV
Incremento de Varredura	5 mV
Tempo de equilíbrio	30 s
Tempo de Polimento do eletrodo	60 s
Tempo de Agitação	30 s
Tempo banho de ultrasom	45 s

#### 4.6. OBTENÇÃO DA CURVA ANALÍTICA

Após a otimização dos parâmetros experimentais, uma curva analítica foi obtida (figura 17) no intervalo de concentração de 45 – 270  $\mu\text{mol L}^{-1}$  de nitrito. Observa-se linearidade em todo intervalo de concentração estudado. A tabela 4 mostra os parâmetros obtidos para a curva analítica.



**Figura 17.** Curva analítica. Faixa de concentração de nitrito: 45 – 270  $\mu\text{mol L}^{-1}$  em Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>.  $f = 50$  Hz; pH = 7,80; PH = 30 mV; SI = 5mV.

#### **4.7. LIMITE DE DETECÇÃO (LD)**

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental [39,40].

O LD pode ser calculado de três maneiras diferentes: método visual, método relação sinal-ruído, método baseado em parâmetros da curva analítica. Optamos por utilizar o método baseado em parâmetros da curva analítica. O limite de detecção (LD) pode ser expresso como (equação 7):

$$LD = 3,3 \times (DP/B) \quad (7)$$

Onde DP é a estimativa do desvio padrão da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e B é a inclinação (“slope”) ou coeficiente angular da curva analítica [41]. O valor obtido para o LD, usando a equação 7, foi de  $15,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ . Os limites de detecção, usando voltametria de onda quadrada, são relatados entre  $10^{-7}$  e  $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$  [28].

#### **4.8. LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO (LQ)**

O limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida, utilizando um determinado procedimento experimental [39,40]. O melhor caminho para se obter o LD e LQ é utilizar o método baseado nos parâmetros da curva analítica, que é estatisticamente mais confiável [41]. O LQ pode ser calculado através da equação 8:

$$LQ = 10 \times (DP/B) \quad (8)$$

Onde DP é a estimativa do desvio padrão da equação da linha de regressão ou do coeficiente linear da equação e B é a inclinação (“slope”) ou coeficiente angular da curva analítica [41].

O valor obtido para LQ, usando a equação 8, foi de  $46,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



**Tabela 4.** Parâmetros da curva analítica para nitrito obtidos por SWV sobre eletrodo de carbono vítreo

---

<b>Faixa de concentração</b> ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	45 – 270
<b>B</b> ( $\mu\text{A L mol}^{-1}$ )	23730
<b>r</b>	0,998
<b>DP</b> ( $\mu\text{A}$ )	0,1094
<b>LD</b> ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$1,52 \times 10^{-5}$
<b>LQ</b> ( $\text{mol L}^{-1}$ )	$4,61 \times 10^{-5}$

---

#### **4.9. REPETIBILIDADE.**

A repetibilidade representa a concordância entre os resultados de medições sucessivas de um mesmo método, efetuadas sob as mesmas condições: mesmo analista, mesmo instrumento, mesmo local e repetições em curto intervalo de tempo [41].

A precisão e a exatidão são critérios de grande importância na avaliação de um método investigado. A precisão representa o grau de concordância mútua, entre os valores de parâmetros encontrados de uma mesma amostra, que tenham sido realizadas exatamente do mesmo modo. A precisão pode ser expressa em termos da porcentagem do desvio padrão relativo, RSD, quando o número de determinações é pequeno. Primeiro se calcula a estimativa do desvio padrão absoluto pela equação 9 e a seguir o valor do RSD pela equação 10 [41].

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (9)$$

$$RSD(\%) = \frac{s}{x} \times 100 \quad (10)$$

A tabela 5 apresenta os dados encontrados pelo estudo da repetibilidade de sete voltamogramas de onda quadrada obtidos para uma solução de nitrito  $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em tungstato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , tendo como parâmetro a corrente de pico anódica ( $i_{pa}$ ). O valor de RSD encontrado foi igual a 3,82 %.

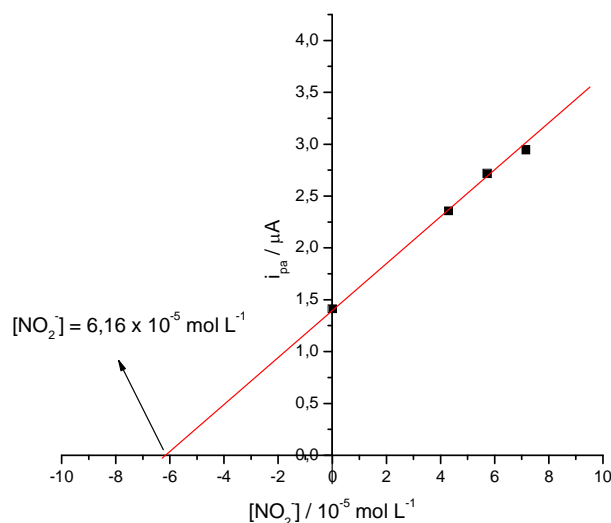
**Tabela 5:** Repetibilidade para uma solução de  $\text{NO}_2^-$   $5,00 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  em  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{pH} = 7,80$  usando SWV.  $f = 50 \text{ Hz}$ ;  $\text{SI} = 5 \text{ mV}$ ;  $\text{PH} = 30 \text{ mV}$ .

Parâmetro - $i_{pa}$ ( $\mu\text{A}$ )	
Valores Medidos	23,48
	24,75
	23,55
	25,41
	24,50
	23,45
	25,66
Média ( $\mu\text{A}$ )	24,40
Desvio padrão absoluto (s)	0,93
RSD (%)	3,82

#### 4.10. DETERMINAÇÃO DE NITRITO EM AMOSTRA DE ANTICORROSIVO

Empregando as melhores condições experimentais otimizadas (tabela 3), a metodologia foi aplicada para a determinação de nitrito em uma amostra de anticorrosivo (Aquaplan® 2221) através do método de adição de padrão.

Na figura 18 está representada a curva para determinação de nitrito em amostra de inibidor de corrosão (Aquaplan® 2221) obtida pela adição de  $510 \mu\text{L}$  de amostra em  $10 \text{ mL}$  de tungstato de sódio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e adições sucessivas de  $10 \mu\text{L}$  de padrão.



**Figura 18.** Curva para determinação de nitrito em amostra de anticorrosivo (Aquaplan® 2221);  $10 \text{ mL}$  de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ,  $510 \mu\text{L}$  de anticorrosivo e adições sucessivas de  $10 \mu\text{L}$  de padrão.

Os dados obtidos para três adições do padrão de nitrito na amostra do inibidor de corrosão podem ser visualizados na tabela 6. A porcentagem de recuperação foi utilizada para expressar a exatidão do método proposto.

**Tabela 6.** Resultados obtidos para a quantificação de nitrito em amostra de anticorrosivo (Aquaplan® 2221) através do método de adição de padrão.

Amostra	Massa de nitrito( $\mu\text{g}$ )		Recuperação (%)	RSD (%)
	Adicionada	Encontrada		
Aquaplan® 2221	41,67	41,67	100,00	0,92
	62,51	61,62	98,58	
	72,93	71,68	98,29	
	Média		98,96	

A concentração média de nitrito encontrada (triplicata) na amostra de inibidor de corrosão foi de  $0,21 \pm 0,02 \text{ mol L}^{-1}$ . O fabricante não revelou a concentração de nitrito em seu produto.

## 5. CONCLUSÃO

Os resultados do estudo, obtidos por voltametria cíclica (pH 7,80, eletrólito suporte  $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) mostraram que os íons nitrito se oxidam irreversivelmente na superfície do eletrodo de carbono vítreo. A etapa determinante de tal reação de oxidação é controlada por transporte de massa difusional, além de não ocorrer reações químicas acopladas ao processo de transferência eletrônica.

O estudo de otimização dos parâmetros experimentais mais comuns da voltametria de onda quadrada, frequência, altura de pulso e incremento de varredura, mostraram que os valores mais adequados são, respectivamente: 50 Hz, 30 mV e 5 mV ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito suporte em pH 7,80).

Após otimização dos parâmetros experimentais, foi possível a construção de uma curva de calibração para determinação de nitrito que forneceu LD de  $15,2 \mu\text{mol L}^{-1}$ . A aplicação da metodologia desenvolvida para a determinação de nitrito em amostra de inibidor de corrosão mostrou-se satisfatória. Estudos de adição e recuperação mostraram que os componentes da matriz não interferiram nos resultados obtidos e a recuperação média foi de 98,96 %, atestando a exatidão da metodologia desenvolvida.

## **6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] Ramos, L. A.; Cavalheiro, C. C. S.; Cavalheiro, E. T. G; Determinação de Nitrito em Águas Utilizando Extrato de Flores. *Quim. Nova*, v. **29**, n. 5, p. 1114-1120, 2006.
- [2] Manahan, S. E.; *Environmental Chemistry*, 4th ed., Brooks/Cole Publishing Co.: Monterey, 1984.
- [3] Swan, P. F.; *Proc. Roy. Soc. Med.* 1977, **70**, 113.
- [4] Roberts, T. A.; Ingram, M. C. Em *Proceedings of the second international symposium in nitrite on meat products*; Tinbergen, B. J.; Kroll, B., eds.; Wageningen: PUDOC 1977, p. 29-38.
- [5] Patty, F. A.; *Industrial Hygiene and Toxicology*, Interscience: New York, 1963, vol. II, p. 917.
- [6] Baird, C.; *Environmental Chemistry*, 2nd ed., W. H. Freeman & Co.: New York, 1999.
- [7] Monser, L.; Sadok, S.; Greenway, G. M.; Shah, I.; Uglow, R. F., *Talanta* 2002, **57**, 511.
- [8] Moorcroft, M. J.; Davis, J.; Compton, R. G.; *Talanta* 2001, **54**, 785.
- [9] Mikuska, P.; Vecera, Z.; *Anal. Chim. Acta* 2003, **495**, 225.
- [10] Guozhen, P.; QingI, X.; Mei, F.; *Microchem. J.* 1998, **60**, 258.
- [11] Baumgarten, M. G. Z.; Rocha, J. M. B.; Nienchesk, L. F. H.; *Manual de Análises em Oceanografia Química*, Rio Grande: Ed. da FURG, 1996.
- [12] Revanasiddappa, K. K.; Bilwa, M.; *Mikrochimica Acta* 2001, **137**, 249.

[13] <http://www.promega.com/tbs/tb229/tb229.pdf>, acessada em Abril 2008.

[14] <http://www.merck.de>, acessada em Abril 2008.

[15] Bastos, A. L. et al. Determinação de Nitrato e Nitrito em Chás de Peles de Pescados Empregados para Tratamento de Asma Brônquica na Região Sul do Rio Grande do Sul. *Quim. Nova*, V. **29**, n. 5, p. 895-900, 2006.

[16] A.Y. Chamsi, A.G. Fogg, *Analyst* **113** (1988) 1723.

[17] J.E. Newburg, M.P. Lopez de Haddad, *Analyst* **110** (1985) 81.

[18] D.L. Ehman, D.T. Sawyer, *J. Electroanal. Chem.* **16** (1963) 541.

[19] W.M. Graven, *Anal. Chem.* **31** (1959) 1197.

[20] Z. Zhao, X. Cai, *J. Electroanal. Chem.* **252** (1988) 361.

[21] J.A. Cox, P.J. Kulesza, *J. Electroanal. Chem.* **175** (1984) 105.

[22] RAYMUNDO, M. dos S. Avaliação da quantificação de nitrito e antioxidantes em alimentos por técnicas voltamétricas. Florianópolis, 2007. 215 p. Tese (doutorado em ciência dos alimentos) - Departamento de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina.

[23] OJANI, R.; RAOOF, J.B.; ZAREI, E., Electrocatalytic reduction of nitrite using ferricyanide; Application for its simple and selective determination. *Electrochimica Acta*. 2006, **52**, 753–759.

[24] COMPTON, R.G.; et. Al. Manganese Dioxide Graphite Composite Electrodes: Application to the electroanalysis of Hydrogen Peroxide, Ascorbic Acid and Nitrite. *Analytical Sciencis*. 2007, **23**, 165-170.

- [25] Brainina, K. H.; Talanta 1987, **34**, 41.
- [26] Skoog, D. A.; Leary, J. J.; Principles of Instrumental Analysis, Saunders College Publishing: USA, 1992.
- [27] Rupp, E. B.; Zuman, P.; J. Agric. Food Chem. 1992, **40**, 2016.
- [28] SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, J.F. e CROUCH, S.R.; "Fundamentos da Química Analítica ", 8 ed., São Paulo. Editora Pioneira Thomson Learning, 2006.
- [29] PACHECO, W. F.; Desenvolvimento e comparação de métodos voltamétricos para a determinação de ciclofenil e primaquina em medicamentos e em urina. Rio de Janeiro, 2004. 105 p. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.
- [30] Souza, D. et al. Voltametria de Onda Quadrada. Primeira Parte: Aspectos Teóricos. Quim. Nova, v. **26**, n. 1, p. 81-89, 2003.
- [31] SKOOG, D.A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, I. A. Princípios de Análise Instrumental. 5 ed., Porto Alegre: Bokman, 2002. 502, 580-581, p.
- [32] BARD, A. J.; FALKNER, L. R. Electrochemical Methods Fundamentals and Applications. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 2-4, 239-242, 833 p.
- [33] MABOTT, G.A. Journal of Chemical Education, 1983, **60**, 697-706.
- [34] BALDWIN, R.P., RAVICHANDRAN, K., JOHNSON, R.K. Journal of Chemical Education, 1984, **61**, 820-823.

[35] TRINDADE, M. A. G. Estudo do Comportamento Eletroquímico e Determinação da Moxifloxacin Através de Técnicas Voltamétricas - Tese de Mestrado.UFMS, 2005.

[36] Piela, B., Wrona, P. K. Journal of The Electrochemical Society, 2002, **149**, E55-E63.

[37] Oliveira, Robson T. S., Garbellini, Gustavo S., Salazar-Banda, Giancarlo R. and Avaca, Luis A. (2007) 'The Use of Ultrasound for the Analytical Determination of Nitrite on Diamond Electrodes by Square Wave Voltammetry', Analytical Letters, 40:14, 2673 - 2682

[38] Santos, W. J. R. et al.; Talanta 2006, **70**, 588-594.

[39] International Conference on Harmonisation (ICH); Validation of Analytical Procedures: Methodology, Q2B (CPMP/ICH/281/95), 1995.

[40] Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (INMETRO); Orientações sobre Validação de Métodos de Ensaio Químicos, DOQ-CGCRE-008, 2003.

[41] JARDIM, I, C, S, F.; et al.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. Química Nova. 2004, **27**, 771-780.

[42] AGOSTINHO, Silvia M. L.; et al.; O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. Química Nova. 2004, **27**, 813-817.