

Correlação entre limite de detecção, sensibilidade, densidade de corrente e área eletroativa na detecção de nitrito em eletrodo de ouro nanoporoso

Beatriz do Espírito Santo da Silva

Mauro Bertotti

Instituto de Química/USP

beea6603@usp.br

Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a determinação da correlação entre a área de um eletrodo modificado com ouro nanoporoso (NPG) e parâmetros experimentais como limite de detecção, sensibilidade e densidade de corrente para resposta de nitrito.

Métodos e Procedimentos

A estrutura de ouro nanoporoso foi obtida pelo método DHBT (*Dynamic hydrogen bubble template*), onde, em uma solução de ácido cloroáurico 5 mM em agitação, um potencial de -4 V foi aplicado por 5 s e 60 s, na intenção de mudar a espessura do filme. Todas as soluções de nitrito foram preparadas a partir de nitrito de sódio sólido (Sigma Aldrich, pureza >99%). Experimentos amperométricos com nitrito foram conduzidos em um potencial de 0,84 V. Já para as DPVs (*Differential pulse voltammetry* ou, voltametria de pulso diferencial), os parâmetros otimizados utilizados foram: *Modulation amplitude*: 0,025; *Modulation time*: 0,025 s; *Interval time*: 0,1 s; *Step potential*: 0,002 para NPG de 5 s, e *Modulation amplitude*: 0,020; *Modulation time*: 0,025 s; *Interval time*: 0,1 s; *Step potential*: 0,002 para NPG de 60 s. Medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato PGSTAT128N (Metrohm Autolab) por meio do software NOVA 1.11.

Resultados

Os resultados dos experimentos amperométricos apresentados na Figura 1 mostram melhores resultados quando comparados com os apresentados na Figura 2.

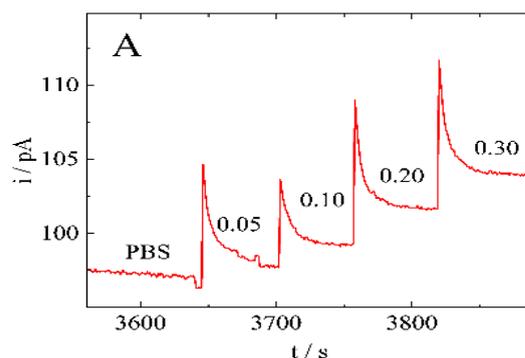


Figura 1: Amperometrias obtidas usando um microeletrodo modificado com NPG (eletrodeposição de 5 s) durante adições consecutivas de nitrito. E = 0.84 V. Concentrações na imagem indicadas em μM .

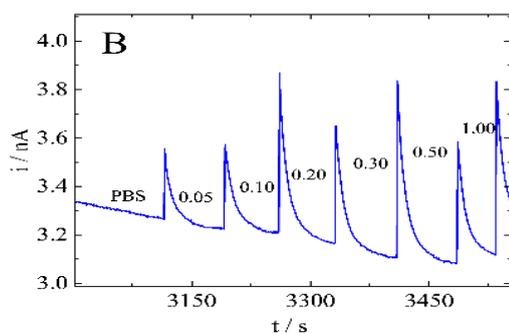


Figura 2: Amperometrias obtidas usando microeletrodo modificado com NPG (eletrodeposição de 60 s) durante adições consecutivas de nitrito. $E = 0.84$ V. Concentrações na imagem indicadas em μM .

Nos experimentos amperométricos, observou-se um limite de detecção de $50 \mu\text{M}$ para o eletrodo modificado com NPG por eletrodeposição de 5 s, enquanto o valor foi muito mais alto ($500 \mu\text{M}$) ao se trabalhar com o eletrodo modificado com NPG por eletrodeposição de 60 s.

Os resultados dos experimentos realizados por DPV na Figura 3 foram melhores quando comparados com os obtidos na Figura 4, com a distorção causada pela mudança da linha base sendo menos perceptível.

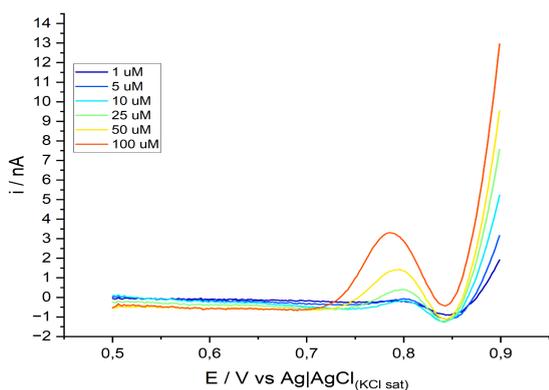


Figura 3: DPVs obtidos usando microeletrodo modificado com NPG (eletrodeposição de 5 s) em soluções com diferentes concentrações de nitrito.

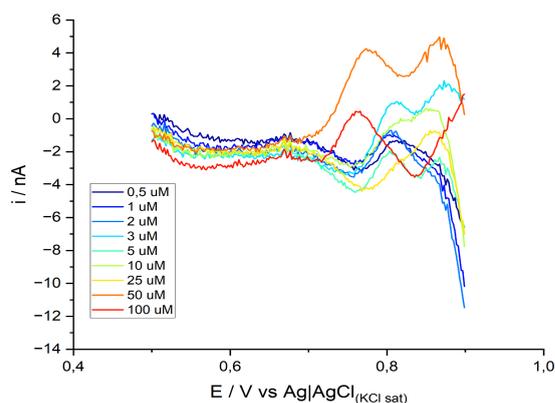


Figura 4: DPVs obtidos usando microeletrodo modificado com NPG (eletrodeposição de 60 s) em soluções com diferentes concentrações de nitrito.

Nos experimentos realizados por DPV, obteve-se um limite de detecção visual de $10 \mu\text{M}$ e um limite de detecção calculado de $3 \mu\text{M}$ para o eletrodo modificado com NPG por eletrodeposição de 5 s. Já para o eletrodo modificado com NPG por eletrodeposição de 60 s, a resposta não foi adequada para a determinação do limite de detecção.

Conclusões

A modificação da superfície de eletrodos de ouro pela criação de estruturas nanoporosas causa um aumento na área eletroativa e exposição de sítios catalíticos. Como consequência, observa-se aumento da corrente e facilitação de processos eletródicos.

Nos experimentos amperométricos, a diferença observada entre os limites de detecção se deve ao fato de que o processo eletródico ocorre nas camadas mais externas do filme. Portanto, o analito não penetra nas camadas mais internas do filme as quais, todavia, contribuem para o aumento da corrente capacitiva. Como consequência, a razão sinal/ruído é favorecida para filmes menos espessos.



Já a diferença observada no caso dos experimentos com a DPV pode ser atribuída à mudança constante da linha base, causada pela maior quantidade de óxidos e maiores correntes capacitivas, resultantes da maior área eletroativa. Testes adicionais com o eletrodo de NPG 60 s precisam ser realizados.

Agradecimentos

Agradeço aos colegas do LSEME, à USP e à FAPESP pelo apoio financeiro e oportunidades.

Referências

BERTOTTI, Mauro; PAIXÃO, Thiago R. L. C.; **Methods for fabrication of microelectrodes towards detection in microenvironments.** Química Nova, 2008.

JIANG, Junhua; WANG, Xinying. **Fabrication of high-surface nanoporous gold microelectrode.** ScienceDirect, 15 março 2012.

SILVA-JUNIOR, Gilberto J. et al; **Fabrication of dendritic nanoporous gold via a two-step amperometric approach: Application for electrochemical detection of methyl parathion in river water samples.** ScienceDirect, 2021.