

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNCIA**  
**INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS DO PONTAL**  
**CURSO DE GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Rua vinte, 1600. Bairro Tupã. CEP 38304-402, Ituiutaba / MG

**LEONARDO CORSI CUSTÓDIO**

**Eletrodos quimicamente modificados por complexos de rutênio (II) com fórmula *Cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{N-N})(\text{P-P})]$ , onde N-N = (bipy); P-P = Dppe, Dppp e Dppb, para a determinação do íon nitrito.**

**ITUIUTABA**

**2023**

**LEONARDO CORSI CUSTÓDIO**

**Eletrodos quimicamente modificados por complexos de rutênio (II) com fórmula *Cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{N-N})(\text{P-P})]$ , onde N-N = (bipy); P-P = Dppe, Dppp e Dppb, para a determinação do íon nitrito.**

Monografia apresentada ao Curso de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia, como condição para a conclusão do curso de bacharelado em química.

Orientador: Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli

**ITUIUTABA**

**2023**

## LEONARDO CORSI CUSTÓDIO

**Eletrodos quimicamente modificados por complexos de rutênio (II) com fórmula *Cis*-[RuCl<sub>2</sub>(N-N)(P-P)], onde N-N = (bipy); P-P = Dppe, Dppp e Dppb, para a determinação do íon nitrito.**

Monografia apresentada ao Curso de Química do Instituto de Ciências Exatas e Naturais do Pontal da Universidade Federal de Uberlândia, como condição para a conclusão do curso de bacharelado em química.

**DATA DA APROVAÇÃO**

**COMISSÃO AVALIADORA:**

---

Prof. Dr. André Luiz Bogado

---

Prof. Dr. Anizio Marcio de Faria

---

Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli (Orientador)

## DEDICATÓRIA

*A minha mãe Alessandra, que me deu as ferramentas necessárias para que eu pudesse enfrentar as adversidades da vida.*

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, gostaria de expressar minha gratidão ao Prof. Dr. Luís Rogério Dinelli. Ao longo do curso aprendemos inúmeras unidades de medida, porém, a unidade mais importante para todos nós é o tempo, já que este não pode ser recuperado, por isso agradeço-o por ter utilizado comigo.

Agradeço a minha mãe Alessandra pelo amor incondicional, por ter me ajudado a lapidar aquilo que mais ninguém viu, por ter me dado uma segunda opção e uma nova perspectiva para as adversidades da vida, todas as minhas conquistas serão sempre dedicadas a você.

Aos meus irmãos Luciano e Melody, por todo apoio ao longo da minha trajetória no qual remontam muito antes da graduação e principalmente por trazerem leveza a minha vida.

Aos meus avós José Benito e Giovanna pelos ensinamentos que perduraram mesmo com o filtro do tempo.

Agradeço também de modo geral a toda minha família pela base a qual fui criado e a Vitória que esteve ao meu lado ao longo destes anos.

Deixo aqui meus agradecimentos aos meus professores, colegas de turma e amigos, que estiveram presentes em toda essa minha jornada.

Faço também um agradecimento em especial ao meu amigo Marcos, ao qual, palavras não são suficientes para agradecer por toda a ajuda.

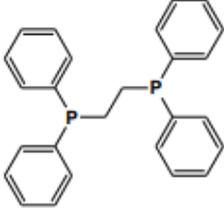
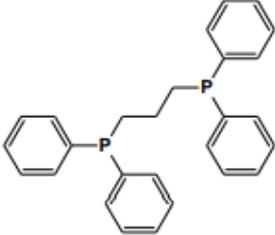
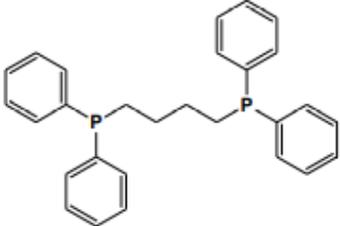
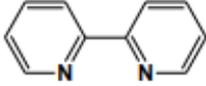
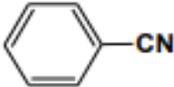
Por último e não menos importante, ao Leonardo do passado que criou um caminho para si mesmo e que até hoje continua remando contra a maré.

## EPÍGRAFE

*“Dizem que antes de um rio entrar no mar, ele sente medo. Olha para trás, para toda jornada que percorreu, enxerga os vales, as montanhas, os obstáculos e os desvios ao longo do caminho que trilhou através de florestas e povoados. E vê, à sua frente um oceano vasto, tão vasto que ao entrar nele significa desaparecer para sempre. Mas não há outra maneira. O rio não pode voltar. Ninguém pode voltar. Voltar é impossível na existência. O rio precisa arriscar entrar no oceano. Somente ao entrar no oceano o medo acaba, porque apenas, então, o rio saberá que não se trata de desaparecer no oceano, mas tornar-se o oceano.”*

Osho

LISTA DE SÍMBOLOS E ESTRUTURAS

<p><b>1,2-Bis(difenilfosfino)etano</b></p>	<p>dppe</p>	
<p><b>1,3-Bis(difenilfosfino)propano</b></p>	<p>dppp</p>	
<p><b>1,4-Bis(difenilfosfino)butano</b></p>	<p>dppb</p>	
<p><b>2,2-Bipiridina</b></p>	<p>bipy</p>	
<p><b>Benzonitrila</b></p>	<p>bNC</p>	

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

$I_{PA}$	Potencial de pico de oxidação anódico
$I_p$	Corrente
$E_A$	Energia de ativação
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
$Sd_B$	Desvio padrão do intercepto da curva analitica
S	Coeficiente angular da curva analitica
RSD	Desvio padrão relativo
Dppe	Cis - $[RuCl_2(bipy)(dppe)]$
Dppp	Cis - $[RuCl_2(bipy)(dppp)]$
Dppb	Cis - $[RuCl_2(bipy)(dppb)]$
bNC	$[RuCl(bNC)(bipy)(dppe)]$

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Estrutura dos complexos: (A) $[RuCl(bNC)(NN)(PP)]PF_6$ (B) $Cis-[RuCl_2(bipy)(PP)]$ . Onde: PP = Dppe, Dppp e Dppb; NN = bipy.....	18
<b>Figura 2:</b> Sistema eletroquímico contendo eletrodo gotejante de mercúrio vs. eletrodo de trabalho.....	21
<b>Figura 3:</b> Espectro de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível para o complexo Dppb....	30
<b>Figura 4:</b> Espectro de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível para o complexo $[RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF_6$ .....	31
<b>Figura 5:</b> Voltamograma cíclico para o complexo Dppb em eletrodo de platina vs. Ag/AgCl, em HTBA $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , em diclorometano. ....	32
<b>Figura 6:</b> Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo PC em uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes volumes de nitrito. (■) Branco, (■) 100 $\mu\text{L}$ , (■) 200 $\mu\text{L}$ , (■) 300 $\mu\text{L}$ , (■) 400 $\mu\text{L}$ , (■) 500 $\mu\text{L}$ , (■) 1000 $\mu\text{L}$ e (■) 1500 $\mu\text{L}$ . ....	34
<b>Figura 7:</b> Curva analítica da corrente x concentração obtida para o eletrodo PC.....	35
<b>Figura 8:</b> Voltamogramas referentes aos eletrodos Dppe (■) e PC (■) na adição de 1500 $\mu\text{L}$ da solução estoque de nitrito. ....	36
<b>Figura 9:</b> Curva analítica para o nitrito nos sistemas contendo os eletrodos Dppe (●) e PC (■) .....	37
<b>Figura 10:</b> Voltamogramas referentes aos eletrodos Dppp (■) e PC (■) na adição de 1500 $\mu\text{L}$ da solução estoque de nitrito. ....	39
<b>Figura 11:</b> Curva analítica para o nitrito nos sistemas contendo os eletrodos Dppp (▲) e PC (■) ...	40
<b>Figura 12:</b> Voltamogramas referentes aos eletrodos Dppb (■) e PC (■) na adição de 1500 $\mu\text{L}$ da solução estoque de nitrito. ....	41
<b>Figura 13:</b> Curva analítica para o nitrito nos sistemas contendo os eletrodos Dppb (▲) e PC (■) .....	42
<b>Figura 14:</b> Voltamogramas referentes aos eletrodos bCN (■) e PC (■) na adição de 1500 $\mu\text{L}$ da solução estoque de nitrito. ....	44
<b>Figura 15:</b> Curva analítica para o nitrito nos sistemas contendo os eletrodos bCN (◆) e PC (■) .....	45
<b>Figura 16:</b> Voltamogramas cíclicos registrado em tampão acetado $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a uma concentração de $1,3 \times 10^{-3}$ da solução estoque de nitrito para o eletrodo Dppb nas proporções 2% (■); 3% (■); 5% (■) e 8% (■) .....	48
<b>Figura 17:</b> Voltamograma para o eletrodo Dppb em diferentes pHs a uma concentração de $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de nitrito. 2,0 (■); 4,0 (■); 6,0 (■); 8,0 (■); 10 (■); tampão NaAc/HAc (■) .....	49
<b>Figura 18:</b> Gráfico do pH em função de $I_p$ (■) e potencial de pico anódico (■) .....	50
<b>Figura 19:</b> Voltamograma cíclico para o eletrodo Dppe em solução tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença nitrito na concentração de $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em diversas velocidades de varredura (-) 0,10; (-) 0,15; (-) 0,20; (-) 0,25; (-) 0,30; (-) 0,35; (-) 0,40; (-) 0,45; (-) 0,50 $\text{V s}^{-1}$ .....	51

<b>Figura 20:</b> Voltamograma cíclico para o eletrodo Dppp em solução tampão acetato 0,1 mol L <sup>-1</sup> na presença nitrito na concentração de 1,3 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> em diversas velocidades de varredura (-) 0,10; (-) 0,15; (-) 0,20; (-) 0,25; (-) 0,30; (-) 0,35; (-) 0,40; (-) 0,45; (-) 0,50 V s <sup>-1</sup> .....	51
<b>Figura 21:</b> Voltamograma cíclico para o eletrodo Dppb em solução tampão acetato 0,1 mol L <sup>-1</sup> na presença nitrito na concentração de 1,3 x 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> em diversas velocidades de varredura (-) 0,10; (-) 0,15; (-) 0,20; (-) 0,25; (-) 0,30; (-) 0,35; (-) 0,40; (-) 0,45; (-) 0,50 V s <sup>-1</sup> .....	52
<b>Figura 22:</b> Gráfico da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo Dppe. ....	53
<b>Figura 23:</b> Gráfico da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo Dppp. ....	53
<b>Figura 24:</b> Gráfico da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo Dppb. ....	54
<b>Figura 25:</b> (A) Voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo Dppe analisado em solução tampão acetado 0,1 mol L <sup>-1</sup> em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■) 100 μL, (■) 200 μL, (■) 300 μL, (■) 400 μL, (■) 500 μL, (■) 1000 μL e (■) 1500 μL. (B) Curva analítica para o eletrodo Dppe. ....	56
<b>Figura 26:</b> (A) Voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo Dppp analisado em solução tampão acetado 0,1 mol L <sup>-1</sup> em diferentes adições de nitrito (--) Branco, (■) 100 μL, (■) 200 μL, (■) 300 μL, (■) 400 μL, (■) 500 μL, (■) 1000 μL e (■) 1500 μL. (B) Curva analítica para o eletrodo Dppp.....	57
<b>Figura 27:</b> (A) Voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo Dppb analisado em solução tampão acetado 0,1 mol L <sup>-1</sup> em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■) 100 μL, (■) 200 μL, (■) 300 μL, (■) 400 μL, (■) 500 μL, (■) 1000 μL e (■) 1500 μL. (B) Curva analítica para o eletrodo Dppb. ....	57
<b>Figura 28:</b> (A) Voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo bCN analisado em solução tampão acetado 0,1 mol L <sup>-1</sup> em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■) 100 μL, (■) 200 μL, (■) 300 μL, (■) 400 μL, (■) 500 μL, (■) 1000 μL e (■) 1500 μL. (B) Curva analítica para o eletrodo bCN.....	58
<b>Figura 29:</b> (A) Voltamograma de onda quadrada para o eletrodo Dppe analisado em solução tampão acetado 0,1 mol L <sup>-1</sup> em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■) 100 μL, (■) 200 μL, (■) 300 μL, (■) 400 μL, (■) 500 μL, (■) 1000 μL e (■) 1500 μL. (B) Curva analítica para o eletrodo Dppe.....	60
<b>Figura 30:</b> (A) Voltamograma de onda quadrada para o eletrodo Dppp analisado em solução tampão acetado 0,1 mol L <sup>-1</sup> em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■) 100 μL, (■) 200 μL, (■) 300 μL, (■) 400 μL, (■) 500 μL, (■) 1000 μL e (■) 1500 μL. (B) Curva analítica para o eletrodo Dppp. ....	60

- Figura 31:** (A) Voltamograma de onda quadrada para o eletrodo Dppb analisado em solução tampão acetado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■) 100  $\mu\text{L}$ , (■) 200  $\mu\text{L}$ , (■) 300  $\mu\text{L}$ , (■) 400  $\mu\text{L}$ , (■) 500  $\mu\text{L}$ , (■) 1000  $\mu\text{L}$  e (■) 1500  $\mu\text{L}$  (B) Curva analítica para o eletrodo Dppb.....61
- Figura 32:** (A) Voltamograma de onda quadrada para o eletrodo bCN analisado em solução tampão acetado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■) 100  $\mu\text{L}$ , (■) 200  $\mu\text{L}$ , (■) 300  $\mu\text{L}$ , (■) 400  $\mu\text{L}$ , (■) 500  $\mu\text{L}$ , (■) 1000  $\mu\text{L}$  e (■) 1500  $\mu\text{L}$ . (B) Curva analítica para o eletrodo bCN.....61
- Figura 33:** Voltamograma referente ao método de adição de padrão para a extração 1 utilizando o eletrodo Dppb. (■) Padrão, (■) 100  $\mu\text{L}$  analito, (■) 200  $\mu\text{L}$  analito, (■) 300  $\mu\text{L}$  analito, (■) 400  $\mu\text{L}$  analito, (■) 500  $\mu\text{L}$  analito, (■) 1000  $\mu\text{L}$  analito e (■) 1500  $\mu\text{L}$  analito.....63
- Figura 34:** Curva analítica para a adição de padrão (-) vs. curva analítica para o eletrodo Dppb (-)..64
- Figura 35:** Extrapolação da curva analítica para a adição de padrão. ....65

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Valores de potencial para cada um dos complexos em eletrodo de platina vs. Ag/AgCl, em HTBA 0,1 mol L <sup>-1</sup> , em diclorometano. ....	32
<b>Tabela 2:</b> Valores de coeficiente angular e R <sup>2</sup> gerados pela equação de reta dos eletrodos PC e Dppe..	38
<b>Tabela 3:</b> Valores de coeficiente angular e R <sup>2</sup> gerados pela equação de reta dos eletrodos PC, Dppp e Dppe. ....	40
<b>Tabela 4:</b> Valores de coeficiente angular e R <sup>2</sup> gerados pela equação de reta dos eletrodos PC, Dppp, Dppe e Dppb.....	43
<b>Tabela 5:</b> Valores de coeficiente angular e R <sup>2</sup> gerados pela equação de reta dos eletrodos PC, Dppp, Dpp, Dppb e bCN. ....	46
<b>Tabela 6:</b> Limite de detecção e quantificação para as curvas analíticas dos eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN. ....	47
<b>Tabela 7:</b> Equações das retas I <sub>p</sub> vs. v <sup>1/2</sup> . ....	54
<b>Tabela 8:</b> Teste de repetibilidade para os eletrodos Dppe, Dppp e Dppb em solução estoque de nitrito 1 x 10 <sup>-1</sup> mol L <sup>-1</sup> em tampão acetato 0,1 mol L <sup>-1</sup> . ....	55
<b>Tabela 9:</b> Equações da reta, sensibilidade e R <sup>2</sup> para os eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN.....	58
<b>Tabela 10:</b> Limite de detecção e quantificação para as curvas analíticas dos eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bNC utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. ....	59
<b>Tabela 11:</b> Equações da reta, sensibilidade e R <sup>2</sup> para os eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN.....	62
<b>Tabela 12:</b> Limite de detecção e quantificação para as curvas analíticas dos eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada. ....	62
<b>Tabela 13:</b> Equações da reta para a adição de padrão para cada uma das extrações e triplitasas.....	64
<b>Tabela 14:</b> Dados coletados de concentração, média e desvio para a amostra.....	65
<b>Tabela 15:</b> Dados coletados da concentração de bacon em mg/kg.....	66

## RESUMO

O presente trabalho retrata a utilização de complexos de Ru(II) com fórmula genérica *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(NN)(PP)] onde NN = bipy ; PP = Dppe, Dppp e Dppb empregados como modificadores de eletrodos de pasta de carbono para a determinação de nitrito. As caracterizações dos mesmos foram realizadas pela técnica de espectrometria na região do ultravioleta-visível, que em torno de 320 e 380 nm foi identificada a banda correspondente à transferência de carga metal ligante atribuída ao orbital “d” do rutênio e a banda de transferência de carga interna dos ligantes. Para a confecção dos eletrodos modificados, foram avaliadas as quantidades de modificador e as seguintes proporções foram adotadas: 65% (m/m) de grafite, 32% (m/m) de parafina e 3% (m/m) de modificador. Durante os estudos de voltametria cíclica, os eletrodos se mostraram sensíveis à quantificação de nitrito, dando ênfase para o eletrodo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bipy)(dppb)] que apresentou melhor resposta, principalmente em comparação ao não modificado, demonstrando faixa linear entre  $2,0 \times 10^{-4}$  e  $1,4 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, limite de detecção de  $3,92 \times 10^{-5}$ , limite de quantificação igual a  $1,31 \times 10^{-4}$  e alta repetibilidade. Constatou-se que a melhor condição para a quantificação do analito nesses eletrodos se encontra em pH 4,7, tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup>, devido ao seu maior fornecimento de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> no meio. Pelas análises da velocidade de varredura, constatou-se que o processo indica uma transferência eletrônica irreversível e controlada por difusão. Perante as análises por voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada os eletrodos demonstraram novamente boas faixas lineares e promissores valores de limite de detecção e quantificação, mostrando a aplicabilidade dos eletrodos em outras técnicas eletroanalíticas, destacando-se o eletrodo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bipy)(dppe)] com limite de detecção de  $1,0 \times 10^{-5}$  e quantificação igual a  $3,4 \times 10^{-5}$  para a voltametria de pulso diferencial e o eletrodo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bipy)(dppb)] com  $1,1 \times 10^{-5}$  e  $3,6 \times 10^{-5}$  para o limite de detecção e quantificação, respectivamente, para a voltametria de onda quadrada. Além disso, , obtendo como resultado uma concentração de 6,23 mg/kg, abaixo do recomendado pelo Ministério da Saúde, contudo, outras técnicas devem ser utilizadas para efeito de comparação.

Palavras-chave: Eletrodo, pasta de carbono, complexo de rutênio, nitrito.

## ABSTRACT

The present work portrays the use of Ru(II) complexes with the generic formula *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(NN)(PP)] where NN = bipy ; PP = Dppe, Dppp and Dppb used as modifiers of carbon paste electrodes for the determination of nitrite through its electrochemical oxidation. The characterizations of the same were carried out by the spectrometry technique in the ultraviolet-visible region, around 320 and 380 nm, the bands corresponding to the transfer of metal ligand charge attributed to the “d” orbital of ruthenium and the transfer of internal charge of the binders. For the manufacture of modified electrodes, the amounts of modifier were evaluated, and the following proportions were adopted: 65% (m/m) of graphite, 32% (m/m) of paraffin and 3% (m/m) of modifier. During the cyclic voltammetry studies, the electrodes were sensitive to nitrite quantification, emphasizing the *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bipy)(dppb)] electrode, which showed the best response, especially in comparison to the non-modified one, demonstrating a linear range between  $2,0 \times 10^{-4}$  and  $1,4 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, detection limit of  $3,92 \times 10^{-5}$ , quantification limit equal to  $1,31 \times 10^{-4}$  and high repeatability. It was found that the best condition for the quantification of the analyte in these electrodes is at pH 4,6, 0,1 mol L<sup>-1</sup> acetate buffer, due to its greater supply of H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ions in the medium. By scanning speed analyses, it was found that the process indicates an irreversible and diffusion-controlled electron transfer. Before the analyzes by differential pulse voltammetry and square wave voltammetry, the electrodes again showed good linear ranges and promising detection and quantification limit values, showing the applicability of the electrodes in other electroanalytical techniques, highlighting the *cis*-[RuCl<sub>2</sub>( bipy)(dppe)] with a detection limit of  $1,0 \times 10^{-5}$  and quantification equal to  $3,4 \times 10^{-5}$  for differential pulse voltammetry and the *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bipy)(dppb)] electrode with  $1,1 \times 10^{-5}$  and  $3,6 \times 10^{-5}$  for the limit of detection and quantification, respectively, for square wave voltammetry. In addition, studies for the determination of nitrite in a sample of bacon are satisfactory, resulting in a concentration of 6,23 mg/kg, below the recommended by the Ministry of Health, however, other techniques must be used for the purpose of comparison.

Keywords: Electrode, carbon paste, ruthenium complex, nitrite.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1 Complexos de coordenação .....	17
1.1.1 Ligantes nitrogenados .....	17
1.1.2 Ligantes fosfínicos .....	18
1.2 Aplicação de complexos inorgânicos em eletroquímica.....	19
1.2.1 Eletroquímica.....	19
1.2.2 Complexos de rutênio .....	19
1.3 Eletroanalítica .....	20
1.4 Eletrodos quimicamente modificados.....	21
1.5 Determinação de nitrito .....	21
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>24</b>
<b>3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>24</b>
3.1 Solventes .....	24
3.2 Reagentes .....	24
3.3 Ligantes.....	25
3.4 Equipamentos e técnicas experimentais .....	25
3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível.....	25
3.4.2 Análises voltamétricas .....	25
3.5 Síntese dos complexos .....	25
3.5.1 Cis-[RuCl <sub>2</sub> (dppp)(bipy)] .....	25
3.5.2 Cis-[RuCl <sub>2</sub> (dppe)(bipy)] .....	26
3.5.3 Cis-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)] .....	26
3.5.4 [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF <sub>6</sub> .....	26
3.6 Eletrodos de pasta de carbono (PC).....	26
3.7 Eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados .....	27
3.8 Procedimento voltamétrico e quantificação de nitrito .....	27
3.9 Estudo de pHs .....	28
3.10 Extração de íons nitrito em amostra de bacon .....	28
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>29</b>
4.1 Caracterização por espectroscopia dos complexos .....	29
4.1.1 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível.....	29
4.2 Voltametria cíclica .....	30
4.2.1 Estudo voltamétrico dos complexos de rutênio .....	30
4.2.2 Eletrodo pasta de carbono (PC) .....	32

4.2.3 Eletrodo Cis-[RuCl <sub>2</sub> (dppe)(bipy)] – (Dppe) .....	35
4.2.4 Eletrodo Cis-[RuCl <sub>2</sub> (dppp)(bipy)] – (Dppp).....	37
4.2.5 Eletrodo Cis-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)] – (Dppb).....	40
4.2.6 Eletrodo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF <sub>6</sub> – (bCN) .....	42
4.3 Variação do modificador.....	46
4.4 Teste de pH .....	47
4.5 Influência da velocidade de varredura no desempenho eletroquímico do nitrito .....	49
4.6 Repetibilidade .....	53
4.7 Voltametria de pulso diferencial.....	55
4.8 Voltametria de onda quadrada .....	58
4.10 Determinação de nitrito em uma amostra de bacon.....	62
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>65</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>67</b>
<b>7. APÊNDICE .....</b>	<b>72</b>

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Complexos de coordenação

Define-se complexo como moléculas formadas pela ligação entre um íon metálico ou átomo metálico que atua como um ácido de Lewis e os ligantes são moléculas ou íons que podem atuar independentemente e como a base de Lewis, os quais, fornecem os elétrons que serão usados para a formação da ligação com o átomo central, denominada de átomo doador e o átomo receptor sendo o ácido de Lewis<sup>[1]</sup>.

Essa definição de complexos e suas bases teóricas foram propostas por Alfred Werner em 1893. Porém, sabe-se que a utilização de compostos de coordenação remonta a tempos anteriores, como em pigmentos e corantes como azul da Prússia, aureolina e o corante vermelho de alizarina, onde algumas fórmulas destes complexos foram compreendidas no final do século XIX e foi a base para o progresso da teoria das ligações químicas<sup>[2]</sup>.

Um grande conjunto de moléculas ou íons comportam-se como ligantes, a exemplo os bipyridínicos, piridínicos, bifosfinas e benzonitrilas, assim como, um grande grupo de íons metálicos podem formar um complexo, por exemplo, metais do grupo *d* que são muito utilizados como catalizadores em reações químicas e metais do grupo *f* ou lantanídeos, utilizados em fotocatalise. E alguns destes ligantes podem ser classificados perante a quantidade de par de elétrons doadores e consecutivamente quantos pontos de ligação com o centro metálico<sup>[1]</sup>.

#### 1.1.1 Ligantes nitrogenados

Dentre o grupo dos ligantes nitrogenados, temos os ligantes N-heterocíclicos, que apresentam propriedades polivalentes como: modificar suas características químicas e físicas com relação as suas estruturas, como por exemplo, compostos aromáticos e alifáticos; composições diferentes de anéis, sistemas com anéis que são conjugados ou não, diferentes posições para a adição de grupos substituintes; etc<sup>[3]</sup>. Também estão relacionados com a catálise redox e as reações de transferência eletrônica<sup>[4]</sup>, destacando-se os ligantes bipyridínicos e piridínicos, com ênfase para o 2,2'-bipyridina e seus oriundos, que são em especial compatíveis com reações de transferência de elétrons no estado excitado<sup>[5]</sup>.

### 1.1.2 Ligantes fosfínicos

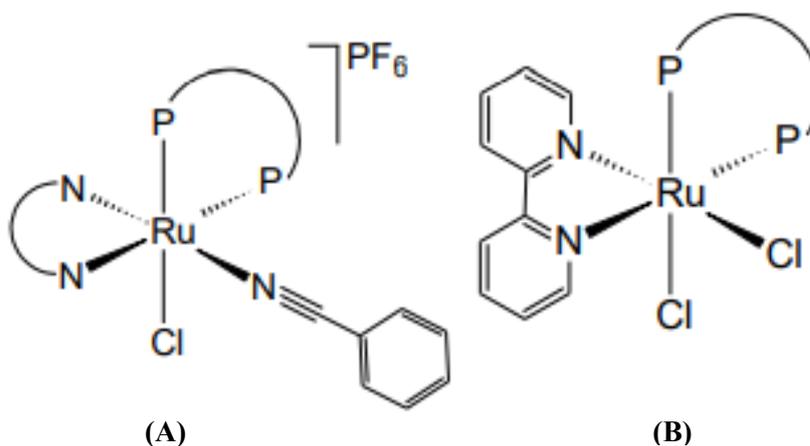
Sínteses de complexo de rutênio(II) coordenados a átomos que não o nitrogênio, como P, S, O, C, halogênios e outros, vêm sendo cada vez mais estudados. As bifosfinas queladas apresentam características esféricas desempenhando alta determinação na geometria desses complexos, fazendo com que os princípios eletrônicos e esféricos determinem a estabilidade e reatividade na esfera de coordenação do centro metálico<sup>[6]</sup>.

Já as fosfinas possuem um par de elétrons que podem formar ligações  $\sigma$  estáveis e orbitais híbridos, no caso,  $3p\sigma^*d$ , com  $\pi$  vazio podendo receber elétrons e sendo apropriado a retrodoação<sup>[7]</sup>.

Esta relação metal/ligante ocorre quando o metal dispõe de orbitais preenchidos ou então com razoável número de elétrons, tornando possível doá-los a orbitais vazios do ligante, porém, que apresentem simetria concordante<sup>[8]</sup>.

As estruturas dos complexos abrangendo os ligantes N-heterocíclicos, bifosfinas e benzonitrila que foram estudados neste trabalho são apresentadas na Figura 1.

**Figura 1:** Estrutura dos complexos: **(A)**  $[RuCl(bNC)(NN)(PP)]PF_6$  **(B)**  $Cis-[RuCl_2(bipy)(PP)]$ . Onde:  $PP = Dppe, Dppp$  e  $Dppb$ ;  $NN = bipy$ .



## **1.2 Aplicação de complexos inorgânicos em eletroquímica**

### **1.2.1 Eletroquímica**

Pode-se definir eletroquímica como a análise de sistemas que podem receber (eletrólise) ou entregar (células galvânicas) trabalho elétrico através de reações ou atividades de oxirredução<sup>[8]</sup>.

Sendo o primeiro estudo referente a eletroquímica datado de 1786, por Luigi Galvani, através de uma troca de potencial entre o músculo e o nervo da perna de uma rã. Contudo, foi Alessandro Volta que determinou a ocorrência de eletricidade nesse processo<sup>[9]</sup>.

Porém, sua maior descoberta está relacionada com a invenção da primeira célula voltaica, desenvolvida por um eletrólito a qual foram submersos chumbo e prata e a essa atividade deu origem aos estudos da eletricidade nos compostos químicos e na produção química de eletricidade<sup>[10]</sup>.

Somente em 1834, Michael Faraday determinou as leis fundamentais da eletroquímica e batizou o processo de “eletrólise”<sup>[8]</sup>.

A eletroquímica abrange uma grande área de desenvolvimento, como, métodos para estudos espectroscópicos de superfície, técnicas analíticas, conversão de energias e entre outros. Também executa fundamental papel para com mundo contemporâneo, no campo das baterias, corrosão, produção de hidrogênio, prata, chumbo etc.<sup>[9]</sup>.

### **1.2.2 Complexos de rutênio**

Em meio aos vários complexos de coordenação, os complexos de rutênio se apresentam como um destaque perante os demais, sendo modelo para a compreensão das reações de transferência eletrônica e entre outros estudos, por conta de sua variedade de estruturas, ligações e seus diversos estados de oxidação, que podem variar entre -II até +VIII, sendo mais comuns os estados de oxidação +II e +III. Estas características lhes permitem associá-los a vários ligantes, moldar suas características e, principalmente, atribuí-los a inúmeras aplicações, como, sensores e eletrodos<sup>[10-11]</sup>, a título de exemplo os trabalhos elaborados pelo nosso grupo de pesquisa:

Oliveira, *et al*<sup>[12]</sup>, determinaram o acetaminofeno pela modificação de eletrodos de pasta de carbono por nanopartículas de ouro e complexos de rutênio (II) e (III) através da técnica de voltametria cíclica.

Silva, *et al*<sup>[13]</sup>, realizaram a modificação de eletrodos de carbono vítreo através de uma porfirina supramolecular eletropolimerizável, sendo utilizada para a quantificação de acetaminofeno pela técnica de voltametria cíclica.

Souza, *et al*<sup>[14]</sup>. obtiveram um dispositivo eletroquímico através da interação eletrostática de porfirinas eletropolimerizada e nanopartículas de ouro para a determinação de catecol.

Ribeiro, *et al*<sup>[15]</sup>. apresentaram a determinação simultânea de catecol e hidroquinona por um eletrodo de carbono vítreo modificado por porfirina de oxovanádio (IV) tetra-rutenada.

Ferreira, *et al*<sup>[16]</sup>. desenvolveram um dispositivo eletroquímico para a quantificação de acetaminofeno pela modificação de um eletrodo de carbono vítreo por complexos de rutênio e nanopartículas de ouro.

### **1.3 Eletroanalítica**

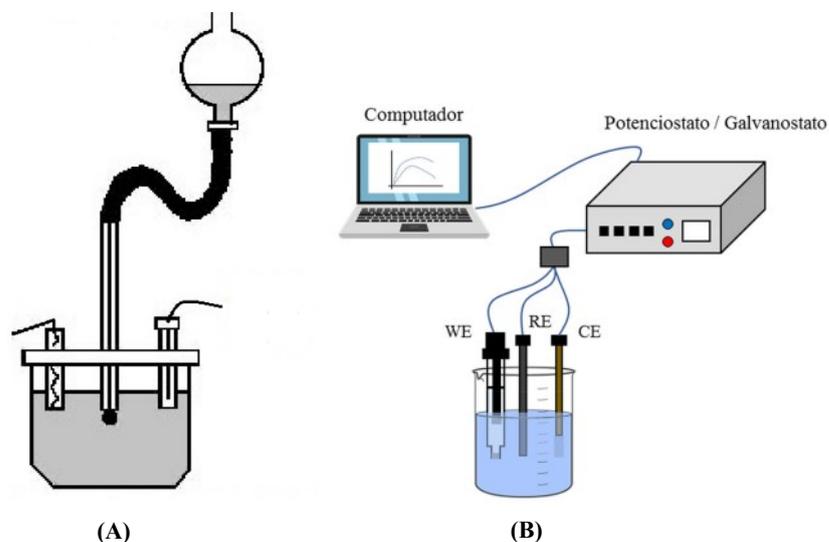
A química eletroanalítica consiste em um conjunto de técnicas que são fundamentadas na medida de corrente elétrica produzida pela transferência de elétrons entre os íons do analito em solução e a superfície de um material condutor, também chamado de eletrodo<sup>[17]</sup>.

A polarografia clássica, elaborada em 1922, pelo Professor Jaroslav Heyrovsky na Universidade de Praga em Checoslováquia como o primogênito método voltamétrico, no qual a técnica utiliza um minieletrodo de mercúrio gotejante, de maneira a não interferir na composição da solução. Assim, este dispositivo gerou a base para técnicas voltamétricas conhecidas atualmente, como, voltametria cíclica, voltametria de onda quadrada etc.<sup>[18]</sup>.

Em 1958<sup>[19]</sup>, Ralph Norman Adams, substituiu o mercúrio do eletrodo gotejante para um pó de carbono, com o objetivo de determinar potenciais positivos. Dessa forma, um eletrodo de pó de carbono e aglutinante (líquido orgânico) foi construído. Utilizando células composta de três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência), onde a corrente passa entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, de modo que o potencial é determinado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência.<sup>[20]</sup>

Este novo eletrodo mostrou muitos benefícios quando comparado com o de mercúrio, sendo de fácil confecção, baixo custo, grande intervalo de potencial, baixa volatilidade e alta pureza<sup>[21]</sup>.

**Figura 2:** Sistema eletroquímico contendo eletrodo gotejante de mercúrio (A) vs. eletrodo de trabalho à base de carbono (B).



#### 1.4 Eletrodos quimicamente modificados

Na década de 70, surgiram os eletrodos quimicamente modificados, nomenclatura dada por Royce W. Murry (Marry), quando sugeriu a incorporação de grupos químicos no eletrodo de trabalho de forma a torná-los mais seletivos e/ou sensíveis, uma vez que apresentam maior contato entre analito de interesse e superfície eletroativa<sup>[22]</sup>. Além disso, esta reformulação dos eletrodos de pasta permitiu dominar e determinar a natureza físico-química do campo de interação entre o eletrodo e a solução, alterando a reatividade e seletividade, bem como, o modificador auxilia na transferência de elétrons, dessa maneira e no contexto geral, aumentando a aplicabilidade do eletrodo. Quanto à sua composição, os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados correspondem a uma mescla de pó de grafite, aglutinante e modificador<sup>[23]</sup>.

#### 1.5 Determinação de nitrito

Os nitritos são a base conjugada do ácido nitroso e são encontrados na natureza como derivados da oxidação de nitrogênio na forma de amônia e amônio no solo por bactérias do tipo *Nitrosomonas* e *Nitrosococcus*<sup>[24]</sup>.

Nitritos são altamente empregados como conservantes de alimentos e bebidas<sup>[25]</sup> e na confecção de fertilizantes<sup>[26]</sup>. Contudo, o excesso de nitrito no organismo pode acarretar uma série de problemas para a saúde, já que quando este ânion está na presença de amins pode gerar o compôs carcinogênicos N-nitrosamina<sup>[27]</sup>.

Outra doença relacionada a grandes quantidades de nitrito no organismo é a meta-hemoglobinemia ou popularmente conhecida como síndrome do bebê azul. Esta, se dá devido a redução do  $\text{Fe}^{3+}$  da hemoglobina pelo nitrito a  $\text{Fe}^{2+}$ , onde a meta-hemoglobina produzida não é capaz de transportar o oxigênio, gerando anoxia tissular (perda das enzimas oxidantes celulares)<sup>[28]</sup>.

No Brasil, a técnica oficial utilizada para a quantificação de nitrito é a espectrofotometria UV-Vis fundamentada pela reação de Griess<sup>[29]</sup>, o qual é empregada para determinação de nitrito e nitrato em alimentos cárneos processados<sup>[30]</sup>.

Atualmente, inúmeros trabalhos que empregam a determinação de nitrito por métodos eletroanalíticos tem se destacado como alternativas viáveis ao método oficial, principalmente quando se trata da oxidação eletroquímica do ânion nitrito. Contudo, sua determinação não é seletiva, uma vez que outras espécies químicas que apresentem potencial de oxidação próximo ao do nitrito podem ser oxidados durante os ensaios, levando a resultados errôneos. Nesse contexto, os eletrodos quimicamente modificados são um atrativo para essa avaliação<sup>[31]</sup>.

Kamyabi e Aghajanloo (2008)<sup>[32]</sup>, apresentaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com oxovanádio(IV)-4-metil salofeno com o objetivo de determinar a oxidação electrocatalítica e detecção de nitrito, sendo este determinado por voltametria cíclica. O eletrodo mostrou-se sensível entre a concentração de  $3,9 \times 10^{-6}$  e  $4,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , com um limite de detecção de  $6,13 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ .

Ojani *et al.* (2008)<sup>[33]</sup>, determinaram a detecção electrocatalítica de nitrito através de técnicas voltamétricas aplicadas a um eletrodo de pasta de carbono modificado por Cu(II)hexacianoferrato(III). O trabalho apresentou uma faixa linear para voltametria cíclica entre  $5 \times 10^{-5}$  a  $8,4 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  com limite de detecção de  $3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Silveira *et al.* (2012)<sup>[34]</sup>, mostram a eficiência de um eletrodo de pasta de carbono contendo óxido misto de sílica-cério para a determinação oxidativa de nitrito. Para tanto, os autores empregaram a voltametria cíclica e obtiveram uma faixa de concentração entre  $3 \times 10^{-5}$  e  $3,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e um limite de detecção no valor de  $2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ .

Afkham *et al.* (2014)<sup>[35]</sup>, propuseram um método para a confecção de um sensor electroquímico que foi modificado por nanopartículas de ouro e paredes múltiplas de nanotubos de carbono para a determinação de nitrito, sendo encontrada uma linearidade na faixa de concentração de 0,05 a  $250 \mu\text{mol L}^{-1}$  e com limite de detecção de  $1 \times 10^{-2} \mu\text{mol L}^{-1}$ .

Yildiz *et al.* (2014)<sup>[36]</sup>, desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono que foi modificado com polivinilidazol para detecção voltamétrica de nitrito em produtos cárneos, sendo o nitrito investigado por voltametria cíclica em tampão fosfato de pH 6,8, que apresentou

um potencial de 0,83V vs. Ag/AgCl<sub>sat</sub>, com uma faixa linear entre  $5 \times 10^{-7}$  a  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e limite de detecção de  $9 \times 10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>.

Menart *et al.* (2015)<sup>[37]</sup>, verificaram a determinação de nitrito através de um eletrodo de pasta de carbono remodelado por partículas de prata e um líquido iônico como aglutinante. Para este trabalho foi revelado uma linearidade de concentração entre 0,05 e 1 mmol L<sup>-1</sup> e com um limite de detecção de 3 μmol L<sup>-1</sup> para voltametria de onda quadrada.

Terbouche *et al.* (2016)<sup>[38]</sup>, desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificado por complexo de rutênio(III) para a investigação de nitrito por voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os autores demonstraram que o potencial oxidativo diminui com o aumento da temperatura e que as medidas voltamétricas mostraram relação linear entre 0 e  $1,38 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>, bem como, um limite de detecção de  $1,39 \times 10^{-6}$  mol L<sup>-1</sup>.

Idris *et al.* (2019)<sup>[39]</sup>, utilizaram a voltametria de onda quadrada para detecção eletroquímica de nitrito por um eletrodo de pasta de carbono modificado pela síntese de zeólita com fosfato e obtiveram uma linearidade para a concentração entre 10 e 250 μmol L<sup>-1</sup> e limite de detecção de  $5 \times 10^{-7}$  mol L<sup>-1</sup>.

Dessa forma, neste trabalho foram investigados eletrodos de pasta de carbono modificados com complexos de rutênio (II) com fórmula cis-[RuCl<sub>2</sub>(NN)(PP)], onde NN = (bipy); PP = Dppe, Dppp e Dppb e avaliados quanto à determinação de nitrito.

Tipo de eletrodo	Técnica analítica	Faixa analítica	LOD	Referência
PC modificado com oxovanádio(IV)-4-metil salofeno	Voltametria Cíclica	$3,9 \times 10^{-6}$ e $4,05 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$6,13 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup>	32
PC modificado com Cu(II)hexacianoferrato(III)	Voltametria Cíclica	$5 \times 10^{-5}$ a $8,4 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$3 \times 10^{-5}$ mol L <sup>-1</sup>	33
PC contendo óxido misto de sílica-cério	Voltametria Cíclica	$3 \times 10^{-5}$ e $3,9 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup>	$2 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup>	34
PC modificado por nanopartículas de ouro	Onda Quadrada	0,05 a 250 μmol L <sup>-1</sup>	$1 \times 10^{-2}$ μmol L <sup>-1</sup>	35
PC modificado com polivinilidazol	Voltametria Cíclica	$5 \times 10^{-7}$ a $1 \times 10^{-4}$ mol L <sup>-1</sup>	$9 \times 10^{-8}$ mol L <sup>-1</sup>	36
PC modificado por partículas de prata e um líquido iônico	Onda Quadrada	0,05 e 1 mmol L <sup>-1</sup>	3 μmol L <sup>-1</sup>	37
PC modificado por complexo de rutênio(III)	Voltametria Cíclica	0 e $1,38 \times 10^{-2}$ mol L <sup>-1</sup>	$1,39 \times 10^{-6}$ mol L <sup>-1</sup>	38
PC modificado pela síntese de zeólita com fosfato	Onda Quadrada	10 e 250 μmol L <sup>-1</sup>	$5 \times 10^{-7}$ mol L <sup>-1</sup>	39

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo desenvolver a modificação de eletrodos de pasta de carbono pela utilização de quatro complexos distintos de rutênio (II) com fórmula *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(NN)(PP)], onde NN = (bipy); PP = Dppe, Dppp e Dppb, e avaliá-los quanto à capacidade de determinação da oxidação do íon nitrito. Tendo como etapas para o desenvolvimento deste objetivo geral:

- Síntese dos complexos: *Cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppp)(bipy)], *Cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)(bipy)], *Cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] e [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF<sub>6</sub>;
- Estudos espectroscópicos dos complexos;
- Confeção dos eletrodos de pasta de carbono modificados;
- Averiguação do melhor eletrodo para as técnicas de voltametria cíclica, voltametria de pulso diferencial e voltametria de onda quadrada;
- Estudos de pH, quantidade de modificador e velocidade de varredura por voltametria cíclica;
- Cálculos dos limites de detecção e quantificação para as técnicas voltamétricas utilizadas;
- Aplicação dos eletrodos na determinação de íons nitrito em uma amostra de bacon.

## 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 3.1 Solventes

Foram utilizados nesse trabalho os seguintes solventes: diclorometano (Vetec), ácido acético glacial (Isofar), éter etílico (Química moderna), benzeno (Vetec), hexano (Synth). As soluções aquosas foram executadas com a utilização de água ultrapura, apresentando resistividade  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$  através de um sistema de ultrapurificação.

### 3.2 Reagentes

Utilizou-se dos seguintes reagentes: acetato de sódio hidratado (Isofar), hexafluorofosfato de tetrabutilamônio - HTBA (Fluka), nitrito de sódio (Synth).

### 3.3 Ligantes

Utilizaram-se os ligantes: 2,2'-bipiridina, 1,2-bis(difenilfosfino)etano, 1,3-bis(difenilfosfino)propano e 1,4-bis(difenilfosfino)butano. Todos os ligantes utilizados foram da marca Aldrich.

### 3.4 Equipamentos e técnicas experimentais

#### 3.4.1 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta/visível

As análises de absorção na região do ultravioleta/visível foram realizadas no Laboratório de Compostos Inorgânicos (LCI) da Universidade Federal de Uberlândia, Campus do Pontal, sendo utilizados cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm e comprimento de onda na faixa de 190 a 800 nm. O espectrofotômetro utilizado é da marca Shimadzu UV-1800.

#### 3.4.2 Análises voltamétricas

As análises voltamétricas foram realizadas no Laboratório Multiusuário da Universidade Federal de Uberlândia, Campus do Pontal e os voltamogramas foram obtidos através de um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo  $\mu$ Autolab tipo III conectado a um computador e administrado por meio do software NOVA versão 2.1.4. As análises voltamétricas se sucederam pela utilização de uma célula eletroquímica composta por um sistema de três eletrodos, sendo, o eletrodo de trabalho representado pelos eletrodos modificados e o não modificado, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl<sub>(saturado)</sub>.

Para o estudo de potencial dos complexos de rutênio utilizou-se novamente a célula eletroquímica e o conjunto de eletrodos foram de platina como eletrodo de trabalho, carbono vítreo de contra-eletrodo e o eletrodo de referência de Ag/AgCl em meio orgânico. O comportamento voltamétrico para a determinação do potencial se deu por voltametria cíclica, sendo realizada a adição de 5 mL de HTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup> dissolvido em diclorometano e 0,1 mg do complexo de rutênio na célula eletroquímica.

### 3.5 Síntese dos complexos

#### 3.5.1 *Cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppp)(bipy)]

O complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppp)(bipy)], foi sintetizado conforme descrito na literatura<sup>[40]</sup>, adicionando-se 10 mL de benzeno e 30 mL de diclorometano em um Schlenk e a essa mistura dissolveu-se 0,170 mmol do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)]. Sequencialmente,

acrescentou-se 0,270 mmol do ligante 1,3-bis(difenilfosfina)propano, sendo deixada em refluxo por 72h em sistema fechado. Em seguida resfriou-se a solução e precipitou-a com éter etílico, que foi filtrado e seco por vácuo.

### 3.5.2 *Cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)(bipy)]*

A síntese do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)(bipy)], seguiu-se com apresentada na literatura<sup>[40]</sup>, em que a 20 mL de diclorometano foram adicionados 0,160 mmol do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(bipy)] juntamente com 0,200 mmol do ligante 1,2-bis(difenilfosfina)etano em refluxo por 4h, sendo obtido o complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)(bipy)]. E, em seguida, o complexo obtido foi transferido para um Schlenk com uma mistura de benzeno e diclorometano na proporção 1:1. Deixou-se a mistura reacional em refluxo por 72h. Posterior a esse período e à diminuição do volume, precipitou-se a solução com éter etílico, sendo filtrado, lavado a quente com hexano e seco por vácuo.

### 3.5.3 *Cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)]*

A síntese do complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)], seguiu-se o descrito pela literatura<sup>[40]</sup>, em que pesou-se 0,120 mmol do complexo *trans*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(PPh<sub>3</sub>)] e adicionou-se 20 mL de diclorometano. Posteriormente, foram adicionados 0,014 mmol do ligante 2,2'-bipiridina, na composição de 1:1,2. A reação foi realizada em refluxo por 48h, sob atmosfera de argônio e agitação constante. Decorrido o tempo e a redução de volume, a solução foi precipitada com éter etílico.

### 3.5.4 *[RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF<sub>6</sub>*

A síntese do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF<sub>6</sub>, seguiu-se como apresentado na literatura<sup>[41]</sup>, de forma com que em 40 mL de diclorometano foram dissolvidos 0,10 mmol do composto *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)(bipy)], adicionando-se 0,20 mmol de benzonitrila e, posteriormente, 0,15 mmol de KPF<sub>6</sub>. Deixou-se a mistura reacional em agitação por 24h. Posterior a esse período e à diminuição do volume, precipitou-se a solução com éter etílico e lavou-se com água e éter etílico.

## 3.6 *Eletrodos de pasta de carbono (PC)*

Utilizando-se de um béquer de 50 mL, pesou-se 65 mg de grafite e 32 mg de parafina. O conjunto foi levado a um banho termostatizado a uma temperatura de 80°C, permanecendo

no banho até completo derretimento da parafina. Sem seguida, a mistura foi homogeneizada vigorosamente por aproximadamente 5 minutos. Com uma seringa de 1 mL antecipadamente desmontada e higienizada verteu-se rapidamente a pasta sólida para dentro desta. Acondicionou-se também a haste de cobre devidamente polida e com parafilme com objetivo de imobilizá-la no lugar do êmbolo da seringa.

### **3.7 Eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados**

A confecção dos eletrodos modificados se deu pela proporção de 65% (m/m) de grafite, 32% (m/m) de parafina e 3% (m/m) de modificador, obtendo como massa final um total de 150 mg. Em um béquer de 50 mL contendo o grafite devidamente pesado adicionou-se o modificador, e homogeneizando-os por aproximadamente 5 minutos. Em seguida, acrescentou-se a parafina e levou-se o béquer para o banho termostatizado a 80°C. A pasta foi então vertida para um almofariz e misturada vigorosamente com o objetivo de melhor distribuir o modificador. A montagem do eletrodo foi realizada como relatada no eletrodo PC.

Este procedimento foi realizado para a preparação dos quatro eletrodos apresentados, sendo que sua única alteração está no modificador que foi utilizado na pasta de grafite. Estes foram o *Cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)(bipy)], *Cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppp)(bipy)], *Cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] e [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF<sub>6</sub>.

Para a avaliação da quantidade de modificador a ser utilizado na pasta, processou-se o mesmo procedimento para o modificador *Cis*-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)], contudo, apresentando novas proporções: 65,5% (m/m) de grafite, 32,5% (m/m) de parafina e 2% (m/m) do modificador; 64% (m/m) de grafite, 31% (m/m) de parafina e 5% (m/m) do modificador; 62,5% (m/m) de grafite, 29,5% (m/m) de parafina e 8% (m/m) do modificador.

### **3.8 Procedimento voltamétrico e quantificação de nitrito**

Utilizou-se das técnicas de voltametria cíclica, onda quadra e pulso diferencial para a quantificação do nitrito de sódio através de uma célula eletroquímica formada por três eletrodos, sendo de trabalho representado pelo eletrodo quimicamente modificado, o contra eletrodo de platina e o eletrodo de referência de Ag/AgCl em solução saturada de KCl em um béquer de 30 mL. A solução estoque de nitrito de sódio de concentração  $1 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> foi preparada pela dissolução do analito em água destilada.

Foram adicionados ao béquer 10 mL da solução NaAc/HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , com ajuda de uma proveta de 10 mL. Consecutivamente, sucedeu-se a adição da solução padrão de nitrito de sódio com auxílio de uma micropipeta até concentração de interesse.

Os parâmetros para a realização do estudo de voltametria cíclica foram: intervalo de varredura entre 0 e 1,6, taxa de varredura de  $0,1 \text{ V/s}$ , intervalo de  $0,00244 \text{ V}$ . Para voltametria de pulso diferencial foram: amplitude de pulso =  $25 \text{ mV}$ , modulação de tempo =  $50 \text{ ms}$  e modulação de tempo =  $5 \text{ ms}$ . Já para a voltametria de onda quadrada foram utilizados; frequência =  $50 \text{ Hz}$  e amplitude =  $50 \text{ ms}$ .

### ***3.9 Estudo de pHs***

Para o estudo de pH utilizou-se dos pHs 2, 4, 6, 8, 10 e o tampão aquoso de NaAc/HAc  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . As soluções foram preparadas a partir de uma solução  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de acetato de sódio e os pHs de interesse alcançados pela adição de gotas de soluções de NaOH e/ou HCl. Para tanto, utilizou-se um pHmetro da marca Lab 1000.

Posteriormente, testou-se o eletrodo que apresentou a melhor resposta para a determinação de nitrito nos estudos anteriores, nos distintos pHs e no tampão NaAc/HAc na célula eletroquímica, após a adição de  $1500 \mu\text{L}$  da solução de nitrito de sódio. Sendo assim, os resultados para a quantificação de nitrito em diferentes pHs foi analisada.

### ***3.10 Extração de íons nitrito em amostra de bacon***

Inicialmente, triturou-se o bacon em um liquidificador com o objetivo de aumentar a superfície de contato e conseqüentemente aumentar a capacidade de extração do íon nitrito. Pesou-se  $20 \text{ g}$  da amostra devidamente triturada e a ela foram adicionados  $5 \text{ mL}$  de uma solução de tetraborato de sódio  $5\%$  (m/v). Posteriormente, a amostra foi levada a um banho termostaticado em uma temperatura de  $80^\circ\text{C}$  por  $1 \text{ h}$ . Decorrido este tempo, adicionou-se  $5 \text{ mL}$  de uma solução de ferrocianeto de potássio  $15\%$  (m/v) e  $5 \text{ mL}$  de acetato de zinco di-hidratado  $30\%$  (m/v), sendo realizado um intervalo de  $15 \text{ minutos}$  de agitação. Por fim, a solução foi filtrada em papel de filtro. O procedimento de extração se deu em triplicata para três porções diferentes da amostra.

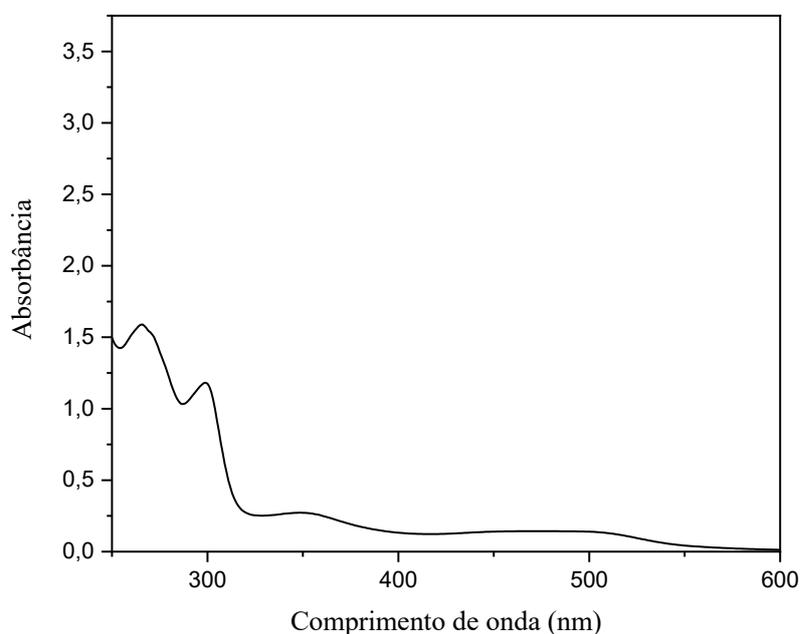
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização por espectroscopia dos complexos

#### 4.1.1 Espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-visível

Com o objetivo de averiguar as transições pertencentes aos complexos de rutênio(II) e seus respectivos ligantes, gerou-se o espectro de absorção para o complexo Cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)], sendo apresentado pela Figura 3. Os demais espectros são apresentados no Apêndice (Figuras A1 e A2).

**Figura 3:** Espectro de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível para o complexo Dppb.



De maneira geral, os complexos de rutênio (II) com fórmula representada como cis-[RuCl<sub>2</sub>(NN)(PP)] onde NN = (bipy); PP = Dppe, Dppp e Dppb possuem entre si espectros de absorbância similares.

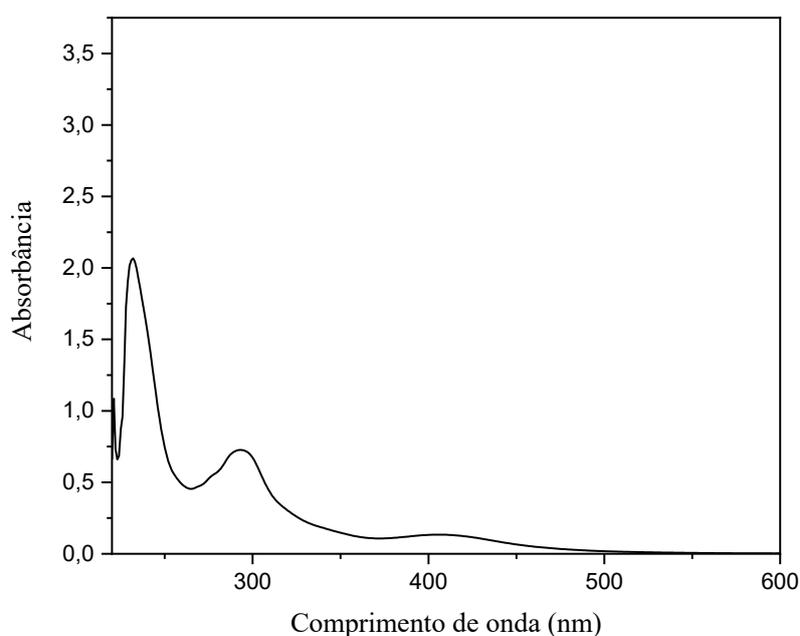
Apresentando na região entre 320 e 380 nm bandas características da transferência de carga metal ligante, referente ao orbital “d” do rutênio para os ligantes 2,2’-bipiridina (bipy) e bifosfina, assim como, transferência de carga interna dos ligantes atribuídas as bifosfinas e cloretos a bipy<sup>[42]</sup>.

Próximo da região de 300 nm encontram-se uma mescla de transições eletrônicas com ênfase para as bipiridinas e bifosfinas, devido a transições  $\pi \rightarrow \pi^*$  desses ligantes, e a banda em 266 nm se tratando provavelmente da absorção do solvente diclorometano<sup>[43]</sup>.

Já em torno da região de 470 nm são observadas as transições de elétrons relativa ao orbital “d” do rutênio, dos orbitais  $\pi$  pelos cloretos e para a bipy pelo orbital “p”<sup>[41]</sup>.

Para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ , apresentado na Figura 4, nota-se uma banda na região de 232 nm equivalente a transição de carga interna dos ligantes referente ao orbital “p” do cloro e Dppe para a bipy. Em 300 nm, observa-se uma banda amálgama proveniente das transições de carga do metal para o ligante ( $d_{\text{Ru}} \rightarrow \text{bipy}$ ). A região de 410 nm refere-se à transição do orbital “d” e “p” do rutênio e cloreto, respectivamente, para o orbital da bipy<sup>[41]</sup>.

**Figura 4:** Espectro de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível para o complexo  $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]\text{PF}_6$ .



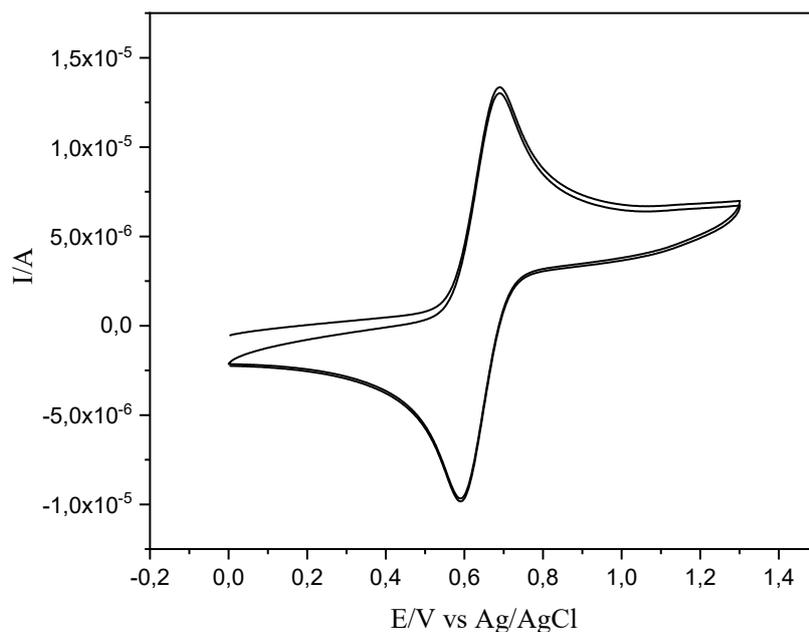
## 4.2 Voltametria cíclica

### 4.2.1 Estudo voltamétrico dos complexos de rutênio

Através dos voltamogramas cíclicos dos complexos atribui-se a eles um processo quase-reversível, por conta do par redox  $\text{Ru}^{\text{II}}/\text{Ru}^{\text{III}}$ . Este processo é observado pelos potenciais catódicos e/ou anódicos não apresentarem variação sobre a influência da velocidade de varredura. Outro ponto a ser destacado está no fato da intensidade da corrente catódica e anódica serem praticamente iguais<sup>[44]</sup>. Um exemplo de voltamograma cíclico obtido para o

complexo é apresentado pela Figura 5. Já os dados coletados dos potenciais são registrados na Tabela 1.

**Figura 5:** Voltamograma cíclico para o complexo Dppb em eletrodo de platina vs. Ag/AgCl, em HTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em diclorometano.



**Tabela 1:** Valores de potencial para cada um dos complexos em eletrodo de platina vs. Ag/AgCl, em HTBA 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em diclorometano.

Eletrodo	E <sub>PA</sub> (V)	E <sub>PC</sub> (V)	ΔE <sub>p</sub>	E <sup>1/2</sup>	I <sub>PA</sub> / I <sub>PC</sub>
Cis-[RuCl <sub>2</sub> (dppe)(bipy)]	0,94	0,48	0,71	0,71	1,55
Cis-[RuCl <sub>2</sub> (dppp)(bipy)],	0,66	0,58	0,62	0,62	1,14
Cis-[RuCl <sub>2</sub> (dppb)(bipy)],	0,69	0,59	0,64	0,64	1,17
[RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF <sub>6</sub>	1,41	1,29	1,34	1,34	1,09

Eletrodo de carbono vítreo em solução 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HTBA em diclorometano e 0,1 mg do complexo

A diferença de potencial de oxidação dos complexos apresentados pode ser explicada pela energia dos orbitais moleculares de maior energia que foram ocupados por elétrons (HOMO's). A energia do orbital HOMO do complexo [RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF<sub>6</sub> diminui por conta da estabilização do íon complexo quando coordenado a benzonitrila (bNC), diferente dos complexos Dppe, Dppp e Dppb, que apresentam energias maiores, logo, quanto menor o potencial de oxidação, maior o valor da energia do orbital. Esta relação pode ser feita uma vez

que o elétron retirado está na posição de maior energia do orbital e assim podendo associar energia de ionização com o potencial. Outro fato de destaque para a utilização do complexo  $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{bipy})(\text{dppe})]\text{PF}_6$  está relacionada com a retirada de um íon cloreto, o que apresenta forte caráter doador sigma, para a entrada do ligante bNC que pode realizar retrodoação, o que causa a diminuição da densidade eletrônica em torno do centro metálico e na transferência das cargas das bifosfinas ao  $[\text{RuCl}(\text{bCN})(\text{NN})]^+$  [41].

Já a pequena diferença dos valores de potencial para os complexos com formulação igual a *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{NN})(\text{PP})]$  está associado ao valores semelhantes de  $\text{pK}_a$ [6].

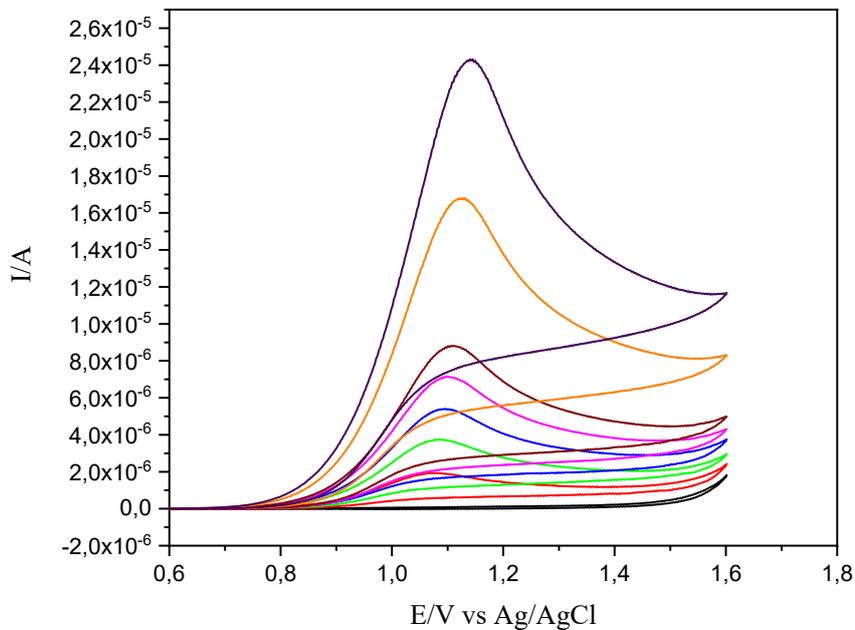
Outro fato importante está na comparação *cis/trans*, já que a sua diferença está na posição do íon cloreto na estrutura do complexo, contudo, escolheu-se os complexos *cis* devido ao seu maior valor de potencial e proximidade com o potencial do analito quando comparado ao complexo *trans*[45].

#### 4.2.2 Eletrodo pasta de carbono (PC)

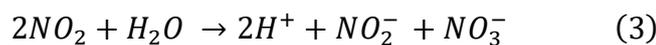
A determinação de nitrito por voltametria cíclica para o eletrodo PC foi realizada através de um sistema de três eletrodos com método descrito anteriormente.

Inicialmente realizada a estabilização do eletrodo e, posteriormente, adição da solução estoque de concentração  $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito de sódio na célula eletroquímica, no qual, realizou-se a análise voltamétrica do branco e de seis adições da solução padrão nas concentrações 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 4,0 ; 5,0 ; 9,0 e  $13,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  com auxílio de uma micropipeta, construindo-se assim uma curva analítica. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.

**Figura 6:** Voltamogramas cíclicos registrados com o eletrodo PC em uma solução de tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes volumes de nitrito. (■) Branco, (■) 100  $\mu\text{L}$ , (■) 200  $\mu\text{L}$ , (■) 300  $\mu\text{L}$ , (■) 400  $\mu\text{L}$ , (■) 500  $\mu\text{L}$ , (■) 1000  $\mu\text{L}$  e (■) 1500  $\mu\text{L}$

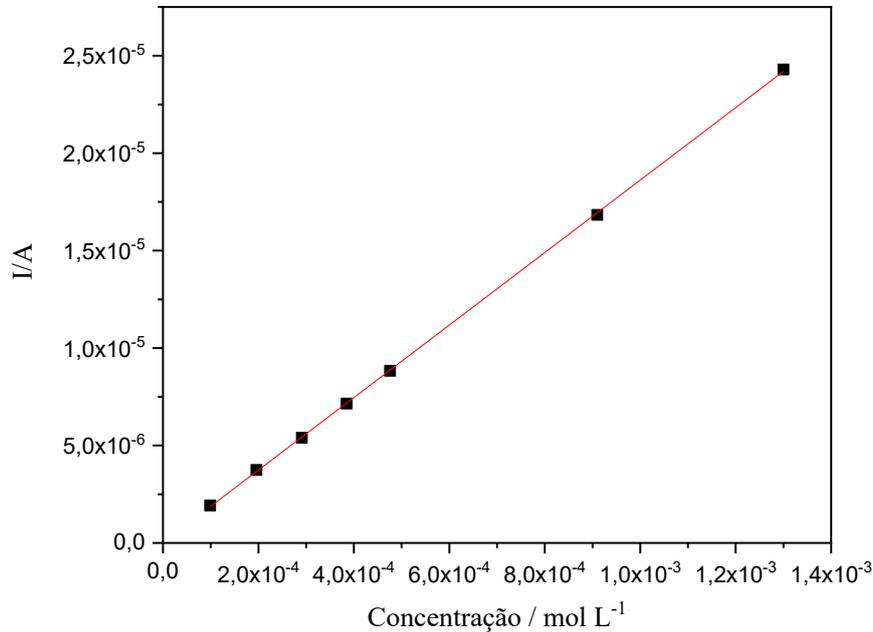


Pelo voltamograma apresentando na Figura 6 observa-se que o nitrito apresenta um processo oxidativo e com potencial de pico de oxidação (anódica) ( $E_{PA}$ ) em 1,14 V. Piela, B.<sup>[46-47]</sup>, apresentou um mecanismo para a oxidação eletroquímica de íons nitritos na superfície de eletrodos, representado pelas Equações 1, 2 e 3.



Em seguida, construiu-se uma curva analítica para o nitrito a partir dos valores de corrente ( $I_p$ ) vs concentração do analito, apresentada pela Figura 7.

**Figura 7:** Curva analítica da corrente x concentração obtida para o eletrodo PC por voltametria cíclica para o íon nitrito



Observou-se pela curva analítica que com maiores concentrações tem-se uma maior corrente de pico anódica, observado pelo comportamento linear que a curva analítica apresentou uma faixa de concentração entre  $1 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. A Equação 4 apresenta os dados gerados pela equação da reta.

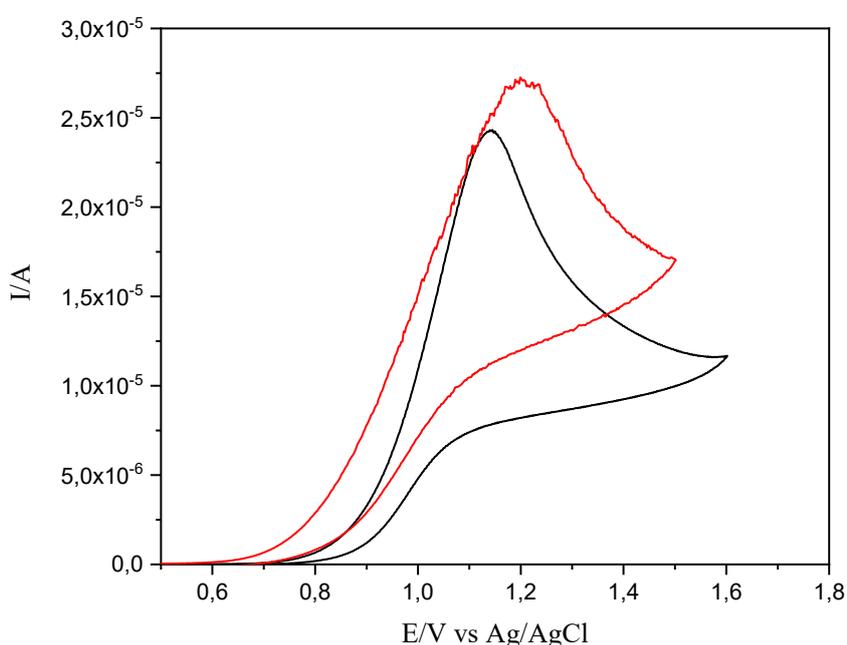
$$I_p \text{ (A)} = 0,0186 [\text{NO}_2] \text{ (mol L}^{-1}\text{)} + 2 \times 10^{-8} \quad R^2 = 0,9999 \quad (4)$$

Como o coeficiente de correlação linear ( $R^2$ ) está diretamente relacionada com a linearidade da reta, as variações das concentrações podem ser explicadas em termos das variações de  $I_p$ . Uma vez que o  $R^2$  apresentou um valor de 0,9999, indica que a equação da reta se ajuda muito bem aos dados de variação de  $I_p$  pela variação das concentrações. Ou seja, o valor de  $R^2$  obtido para o PC pode ser utilizado como comparação com os demais eletrodos modificados. Já o coeficiente angular produzido pela equação da reta refere-se à sensibilidade da técnica de detecção à variação de  $I_p$  por conta da mudança de concentração, tornando este valor um excelente comparativo para a aplicabilidade da técnica, uma vez que quanto mais sensível melhor para a detecção do analito (especialmente a menores concentrações).

#### 4.2.3 Eletrodo *Cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppe)(bipy)] – (Dppe)*

Para a quantificação de nitrito utilizando-se do sistema contendo o eletrodo Dppe, seguiu-se a mesma metodologia apresentada pelo eletrodo PC. Os respectivos voltamogramas cíclicos do eletrodo Dppe e do eletrodo PC na adição de 1500  $\mu\text{L}$  da solução estoque de nitrito são apresentados na Figura 8.

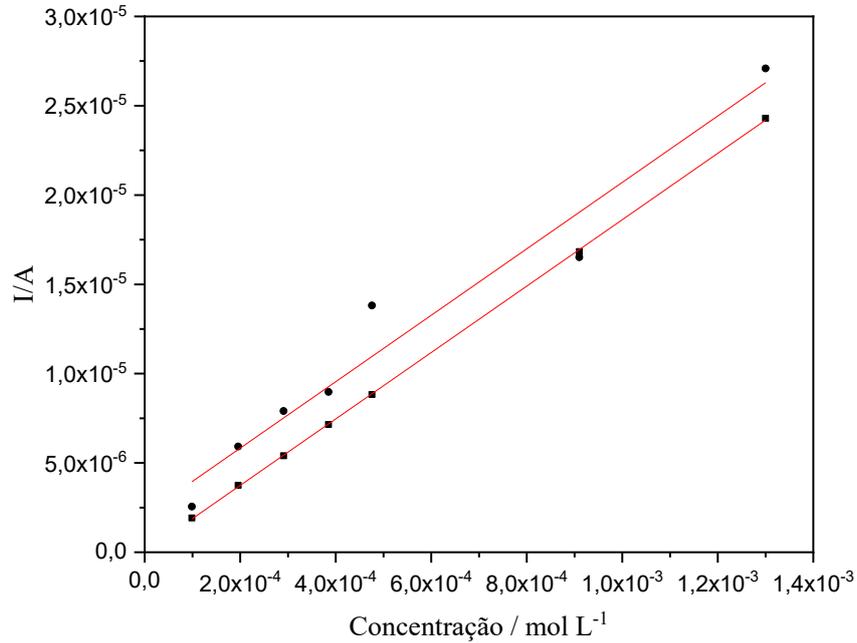
**Figura 8:** Voltamogramas cíclicos referentes aos eletrodos Dppe (■) e PC (■) na adição de 1500  $\mu\text{L}$  ( $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) da solução estoque de nitrito.



Observa-se pelo voltamograma apresentado na Figura 8 que o nitrito mostrou o mesmo processo eletroquímico exibido pelo eletrodo PC. Sendo possível afirmar que o eletrodo Dppe possui maior  $E_{PA}$  em comparação ao eletrodo PC e conseqüentemente necessitando de uma maior energia para ocorrer o processo oxidativo, concluindo-se que o eletrodo PC apresenta melhor atividade catalítica e menor energia de ativação ( $E_A$ ) para o mecanismo de oxidação, uma vez que o eletrodo apresentou  $I_p$  de 1,14 V e o eletrodo Dppe 1,21 V.

Partindo dos valores de  $I_p$  de ambos os eletrodos, foi construída uma curva analítica para o eletrodo modificado e comparando-os. As curvas analíticas estão apresentadas na Figura 9.

**Figura 9:** Curva analítica para o nitrito nos sistemas contendo os eletrodos Dppe (●) e PC (■).



Pelo gráfico de  $I_p$  pela concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ), gerou-se a equação da reta para o eletrodo modificado, representado pela Equação 5.

$$I_p (\text{A}) = 0,0186 [\text{NO}_2] (\text{mol L}^{-1}) + 2 \times 10^{-6} \quad R^2 = 0,9570 \quad (5)$$

A Tabela 2 apresenta os valores de coeficiente angular e  $R^2$  para as respectivas equações de reta para os eletrodos PC e Dppe. Os valores de sensibilidade foram calculados a partir dos respectivos coeficientes angulares, que foram divididos pela área geométrica do eletrodo quimicamente modificado, uma vez que a  $I_p$  é proporcional a área.

**Tabela 2:** Valores de coeficiente angular e  $R^2$  gerados pela equação de reta dos eletrodos PC e Dppe para a curva analítica do íon nitrito

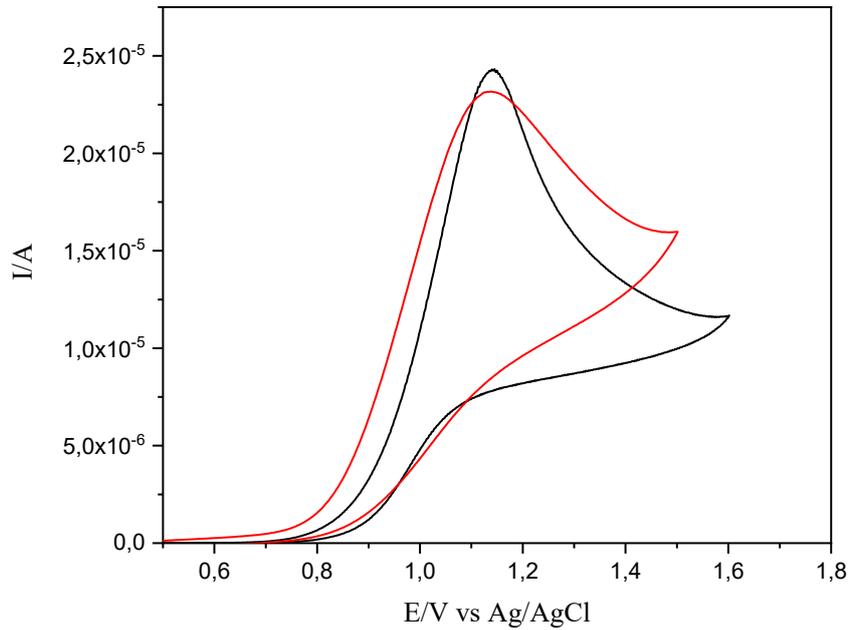
Eletrodo	Cruvas Analíticas ( $I_p$ vs. Concentração)	$R^2$	Sensibilidades ( $A M^{-1} cm^{-2}$ )
PC	$I_p (A) = 0,0186 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 2 \times 10^{-8}$	0,9999	0,592
Dppe	$I_p (A) = 0,0186 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 2 \times 10^{-6}$	0,9570	0,592

Verifica-se pela Tabela 3 que o eletrodo PC apresentou melhor linearidade da  $I_p$  com a alteração da concentração de nitrito quando comparado ao eletrodo Dppe. Observa-se também ambos os eletrodos apresentam a mesma sensibilidade, constatando que o eletrodo Dppe não concede uma melhora para o estudo voltamétrico de nitrito, mostrando que o modificador não mudou de forma considerável a área eletroativa e/ou melhorou a condutividade na pasta de carbono.

#### 4.2.4 Eletrodo *Cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppp)(bipy)] – (Dppp)*

Para a determinação de nitrito pelo sistema contendo o eletrodo Dppp, seguiu-se o mesmo procedimento mostrado para o eletrodo PC. Os voltamogramas do eletrodo Dppp e do eletrodo PC na adição de 1500  $\mu L$  da solução estoque de nitrito estão apresentados na Figura 10.

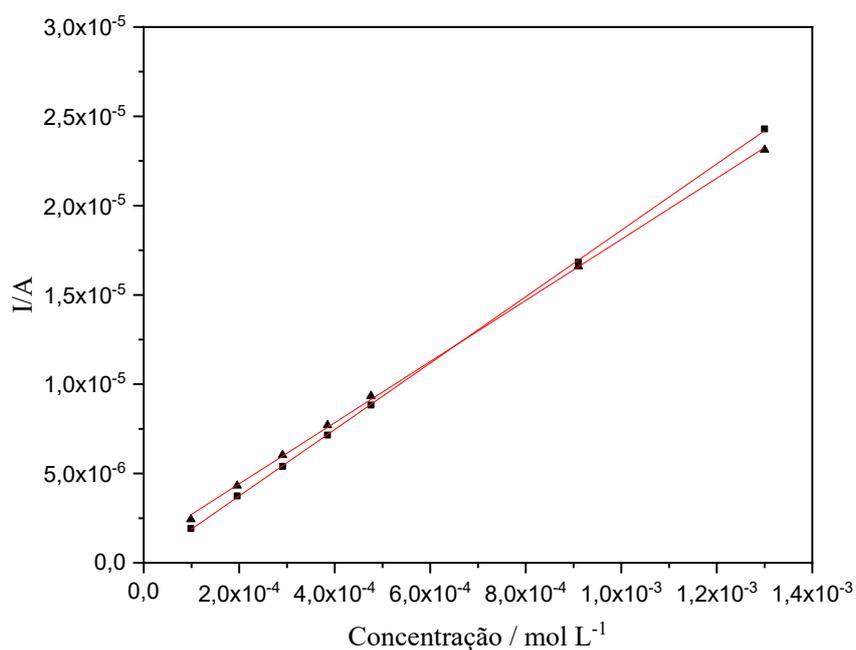
**Figura 10:** Voltamogramas referentes aos eletrodos Dppp (■) e PC (■) na adição de 1500  $\mu L$  ( $1,3 \times 10^{-3} mol L^{-1}$ ) da solução estoque de nitrito.



Conclui-se pelo voltamograma apresentado na Figura 10 que o nitrito segue o processo eletroquímico representado pelo eletrodo PC. O eletrodo Dppp apresentou um  $E_{PA}$  menor (1,13 V) do que o eletrodo PC (1,14 V), o que mostra que o eletrodo Dppp utiliza de menor  $E_A$  para acontecer o processo oxidativo e por consequência superior atividade catalítica.

Pelos valores obtidos de  $I_p$  dos eletrodos, construiu-se uma curva analítica, representada pela Figura 11.

**Figura 11:** Curva analítica para o nitrito nos sistemas contendo os eletrodos Dppp (▲) e PC (■).



Com o gráfico  $I_p$  pela concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ), obteve-se a equação da reta, representada pela Equação 6.

$$I_p (\text{A}) = 0,0171 [\text{NO}_2] (\text{mol L}^{-1}) + 1 \times 10^{-6} \quad R^2 = 0,9996 \quad (6)$$

A Tabela 3 consta os valores obtidos do coeficiente angular e  $R^2$  para as equações da reta referentes aos eletrodos PC, Dppp e Dppe.

**Tabela 3:** Valores de coeficiente angular e  $R^2$  gerados pela equação de reta empregando os eletrodos PC, Dppp e Dppe para a curva analítica do íon nitrito.

Eletrodo	Cruvas Analíticas ( $I_p$ vs. Concentração)	$R^2$	Sensibilidades ( $\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )
PC	$I_p (\text{A}) = 0,0186 [\text{NO}_2^-] (\text{mol L}^{-1}) + 2 \times 10^{-8}$	0,9999	0,592
Dppe	$I_p (\text{A}) = 0,0186 [\text{NO}_2^-] (\text{mol L}^{-1}) + 2 \times 10^{-6}$	0,9570	0,592
Dppp	$I_p (\text{A}) = 0,0171 [\text{NO}_2^-] (\text{mol L}^{-1}) + 1 \times 10^{-6}$	0,9996	0,545

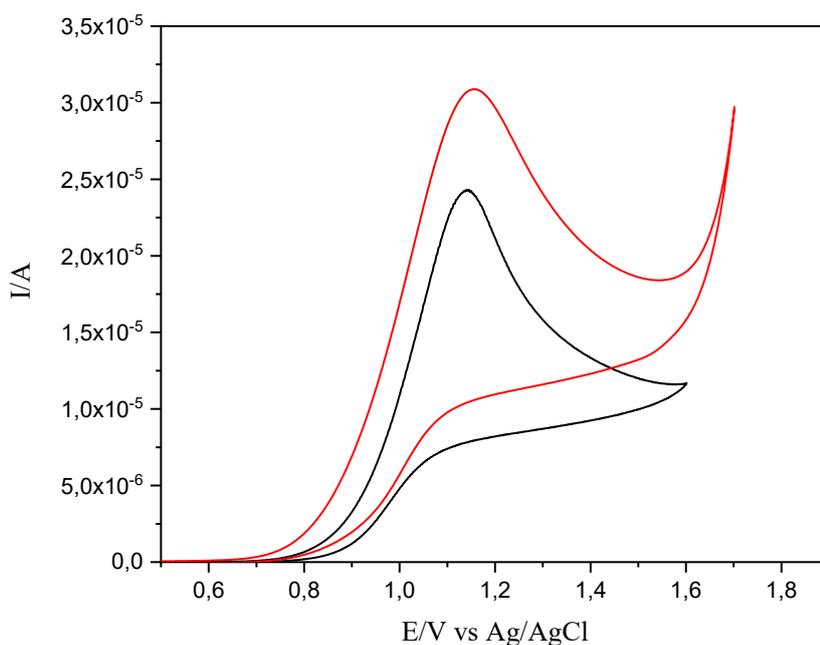
Pelos dados apresentados na Tabela 3, percebe-se que o eletrodo Dppp apresentou melhor linearidade quando comparado com o eletrodo Dppe e praticamente a mesma que o

eletrodo PC. Em relação a sensibilidade, o eletrodo Dppb mostrou-se ligeiramente menos sensível ao analito do que os demais eletrodos, evidenciando que o modificador não apontou uma melhora na área eletroativa e/ou condutividade da pasta.

#### 4.2.5 Eletrodo *Cis-[RuCl<sub>2</sub>(dppb)(bipy)] – (Dppb)*

A quantificação de nitrito utilizando-se do sistema composto pelo eletrodo Dppb se deu seguindo o mesmo procedimento descrito pelo eletrodo PC. Os subsequentes voltamogramas do eletrodo Dppb e do eletrodo PC na adição de 1500  $\mu\text{L}$  da solução estoque de nitrito estão apresentados na Figura 12.

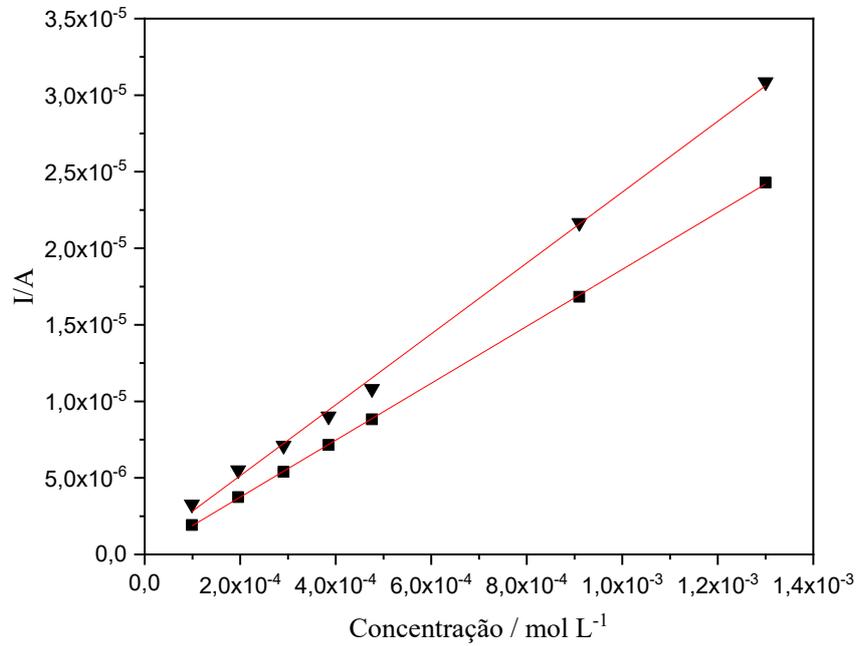
**Figura 12:** Voltamogramas referentes aos eletrodos Dppb (■) e PC (■) na adição de 1500  $\mu\text{L}$  ( $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ) da solução estoque de nitrito.



Demonstra-se pelo voltamograma apresentado na Figura 12 que o nitrito segue com o mesmo processo eletroquímico apresentado pelo eletrodo PC. Verifica-se que o eletrodo PC apresenta menor  $E_{PA}$  (1,14 V) que o eletrodo Dppb (1,15 V), acarretando uma pequena melhora na atividade catalítica e menor  $E_A$  para seu mecanismo de oxidação em relação ao eletrodo PC.

Com os valores de  $I_p$  dos eletrodos, montou-se uma curva analítica, representada pela Figura 13.

**Figura 13:** Curva analítica para o nitrito nos sistemas contendo os eletrodos Dppb (▲) e PC (■).



Através do gráfico  $I_p$  pela concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ), obteve-se a equação da reta, representada pela Equação 7.

$$I_p (\text{A}) = 0,0232 [\text{NO}_2] (\text{mol L}^{-1}) + 5 \times 10^{-7} \quad R^2 = 0,9980 \quad (7)$$

A Tabela 4 apresenta os valores encontrados de coeficiente angular e  $R^2$  para as equações da reta para os eletrodos PC, Dppp, Dppe e Dppb.

**Tabela 4:** Valores de coeficiente angular e  $R^2$  gerados pela equação de reta dos eletrodos PC, Dppp, Dppe e Dppb

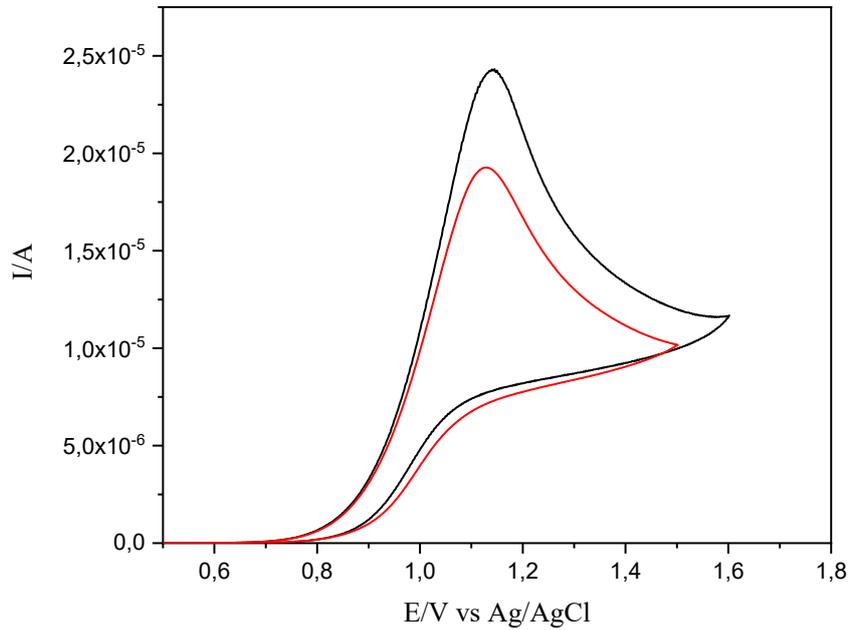
Eletrodo	Cruvas Analíticas ( $I_p$ vs. Concentração)	$R^2$	Sensibilidades ( $A M^{-1} cm^{-2}$ )
PC	$I_p (A) = 0,0186 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 2 \times 10^{-8}$	0,9999	0,592
Dppe	$I_p (A) = 0,0186 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 2 \times 10^{-6}$	0,9570	0,592
Dppp	$I_p (A) = 0,0171 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 1 \times 10^{-6}$	0,9996	0,545
Dppb	$I_p (A) = 0,0232 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 5 \times 10^{-7}$	0,9980	0,739

Comparando-se os valores encontrados para o  $R^2$  na Tabela 4, observa-se que o eletrodo Dppb apresentou boa linearidade da  $I_p$  com a variação da concentração do analito, assim como, mostrou-se o mais sensível para a detecção de nitrito em comparação aos demais eletrodos, com uma maior variação da  $I_p$  em função da mudança da concentração de nitrito, demonstrando que o modificador na pasta de carbono desempenhou uma maior condutividade e/ou maior área eletroativa em relação aos outros eletrodos.

#### 4.2.6 Eletrodo $[RuCl(bCN)(bipy)(dppe)]PF_6 - (bCN)$

A determinação de nitrito pelo sistema abrangendo o eletrodo bCN precedeu-se pelo mesmo procedimento descrito pelo eletrodo PC. Os voltamogramas do eletrodo bCN e do eletrodo PC nas adições de 1500  $\mu L$  ( $1,0$  ;  $1,96$  ;  $2,91$  ;  $3,85$  ;  $4,76$  ;  $9,10$  e  $13,0 \times 10^{-4} mol L^{-1}$ ) da solução estoque de nitrito estão apresentados na Figura 14.

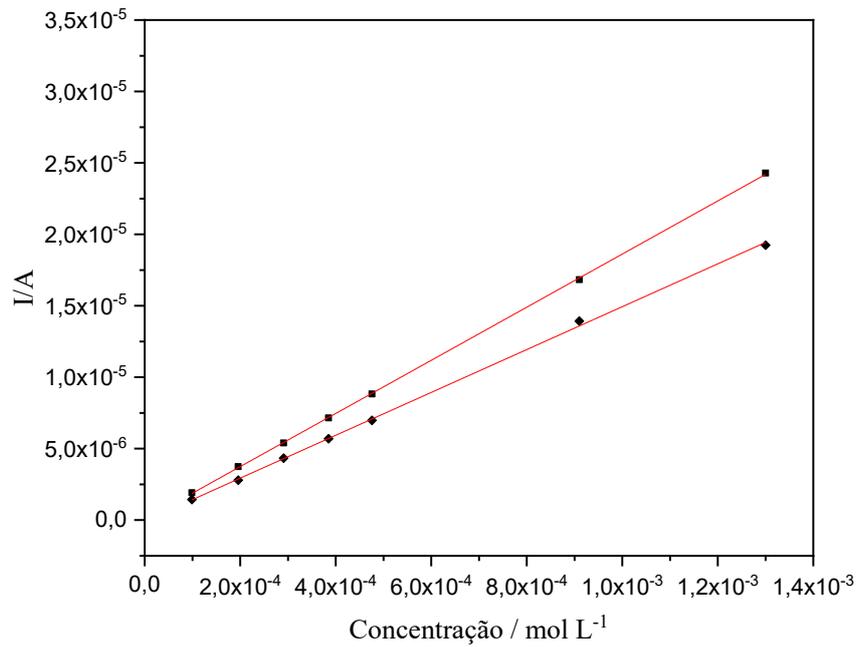
**Figura 14:** Voltamogramas referentes aos eletrodos bCN (■) e PC (■) na adição de 1500  $\mu L$  ( $1,3 \times 10^{-3} mol L^{-1}$ ) da solução estoque de nitrito.



Observa-se pelo voltamograma apresentado pela Figura 14, que o processo eletroquímico para o nitrito se segue conforme demonstrado pelo eletrodo PC. Nota-se que o eletrodo bCN (1,13 V) tem uma pequena melhora na atividade catalítica e menor  $E_A$  do que o eletrodo PC (1,14 V).

Construiu-se uma curva analítica para o nitrito a partir dos valores de  $I_p$  vs concentração do analito, apresentada pela Figura 15.

**Figura 15:** Curva analítica para o nitrito nos sistemas contendo os eletrodos bCN (◆) e PC (■).



Pelo gráfico de  $I_p$  pela concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ), gerou-se a equação da reta, representada pela Equação 8.

$$I_p (\text{A}) = 0,0150 [\text{NO}_2] (\text{mol L}^{-1}) - 6 \times 10^{-8} \quad R^2 = 0,9993 \quad (8)$$

Pela Tabela 6 constata os valores de coeficientes angular e  $R^2$  para as equações de reta para os eletrodos PC, Dppp, Dppe, Dppb e bCN. Os voltamogramas referentes os cinco eletrodos estão representados no Apêndice (Figura A3).

**Tabela 5:** Valores de coeficiente angular e  $R^2$  gerados pela equação de reta dos eletrodos PC, Dppp, Dpp, Dppb e bCN.

Eletrodo	Cruvas Analíticas ( $I_p$ vs. Concentração)	$R^2$	Sensibilidades ( $A M^{-1} cm^{-2}$ )
PC	$I_p (A) = 0,0186 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 2 \times 10^{-8}$	0,9999	0,592
Dppe	$I_p (A) = 0,0186 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 2 \times 10^{-6}$	0,9570	0,592
Dppp	$I_p (A) = 0,0171 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 1 \times 10^{-6}$	0,9996	0,545
Dppb	$I_p (A) = 0,0232 [NO_2^-] (mol L^{-1}) + 5 \times 10^{-7}$	0,9980	0,739
bCN	$I_p (A) = 0,0150 [NO_2^-] (mol L^{-1}) - 6 \times 10^{-8}$	0,9993	0,478

Segundo a Tabela 5, nota-se que o eletrodo bNC também apresentou boa linearidade. Contudo, dentre os eletrodos investigados foi o que apresentou menor sensibilidade, demonstrando que o modificador não ofereceu melhoras para a detecção do nitrito comparado principalmente ao eletrodo PC. Em contrapartida, nota-se que o Dppb se mostrou o mais sensível para a determinação de nitrito, como discutido anteriormente.

Uma importante referência para se comparar os eletrodos de trabalho produzidos para a análise de nitrito é o limite de detecção (LD) o qual é representada pela menor concentração a ser detectada e o limite de quantificação (LQ) sendo a menor concentração quantificável do analito a ser medida, ambas com 98% de confiança, podendo ser calculadas pelas Equação 9 e 10<sup>[48]</sup>.

$$LD = \frac{3sd_B}{S} \quad (9)$$

$$LQ = \frac{10sd_B}{S} \quad (10)$$

Na qual o desvio padrão do intercepto da curva analítica é representado por  $sd_B$  e o coeficiente angular da curva analítica é retratado por  $S$ . A Tabela 6 apresenta os valores de LD e LQ para as curvas analíticas de cada um dos eletrodos apresentados.

**Tabela 6:** Limite de detecção e quantificação para as curvas analíticas dos eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN.

Eletrodo	LD (mol L <sup>-1</sup> )	LQ (mol L <sup>-1</sup> )
PC	8,51 x 10 <sup>-6</sup>	2,83 x 10 <sup>-5</sup>
Dppe	1,79 x 10 <sup>-5</sup>	5,97 x 10 <sup>-5</sup>
Dppp	1,86 x 10 <sup>-4</sup>	6,23 x 10 <sup>-4</sup>
Dppb	3,92 x 10 <sup>-5</sup>	1,30 x 10 <sup>-4</sup>
bCN	2,30 x 10 <sup>-5</sup>	7,69 x 10 <sup>-5</sup>

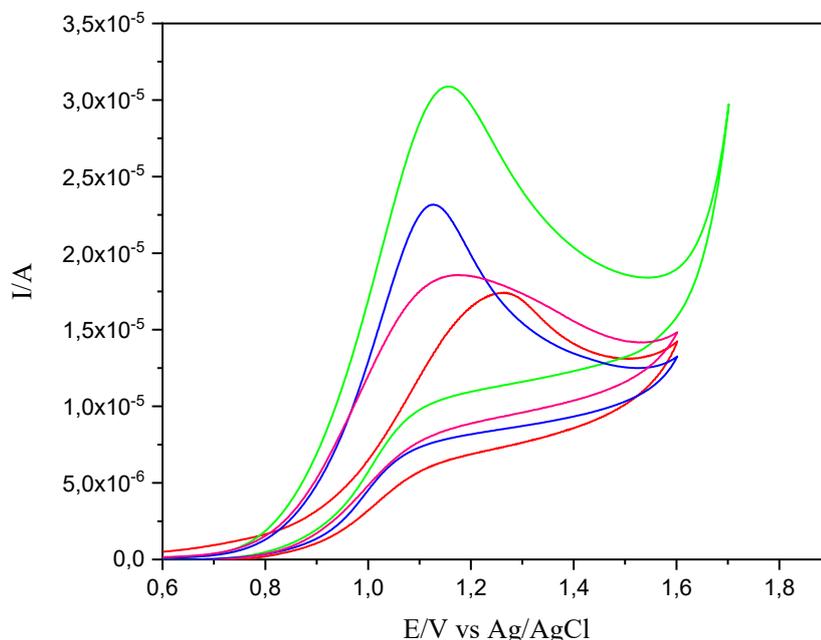
Perante os resultados adquiridos nas Tabelas 5 e 6, conclui-se que os eletrodos modificados apresentam resultados satisfatórios, como boa faixa linear entre  $1,0 \times 10^{-4}$  e  $1,3 \times 10^{-3}$ , e limites de detecção e de quantificação adequados à detecção de nitrito, evidenciando assim a aplicabilidade dos eletrodos.

#### 4.3 Variação do modificador

Como o modificador exerce grande influência sobre os parâmetros analíticos, realizou-se pela técnica de voltametria cíclica estudos para averiguar a relação entre a melhor percentagem de modificador na pasta de carbono e a melhor resposta analítica. O estudo foi realizado para o eletrodo mais sensível apresentado, o eletrodo Dppb.

A confecção dos eletrodos se deu pela variação da proporção de 2, 3, 5 e 8% do complexo Dppb. As porcentagens de grafite e parafina foram realizadas conforme apresentadas no item 3.7. Os voltamogramas cíclicos foram registrados em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  à uma concentração de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  da solução estoque de nitrito. A Figura 16 traz os voltamogramas gerados para cada uma das quatro proporções de modificador adicionadas.

**Figura 16:** Voltamogramas cíclicos registrado em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a uma concentração de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  dá solução estoque de nitrito para o eletrodo Dppb nas proporções 2% (■); 3% (■); 5% (■) e 8% (■).

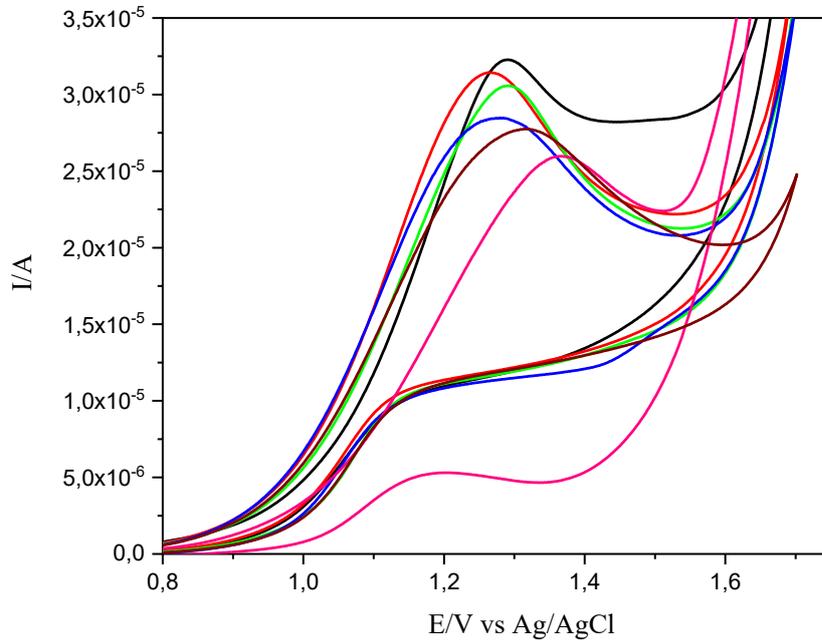


Pelo voltamograma obtido para a análise da melhor proporção grafite/modificador/aglutinante, observa-se que as intensidades de  $I_p$  são diretamente afetadas com o percentual de modificador na pasta de grafite. Sendo constatado pela Figura 16 que o pico de maior resposta para  $I_p$  é representado pelo eletrodo contendo 3% de modificador, tornando esta proporção a melhor para as análises.

#### 4.4 Teste de pH

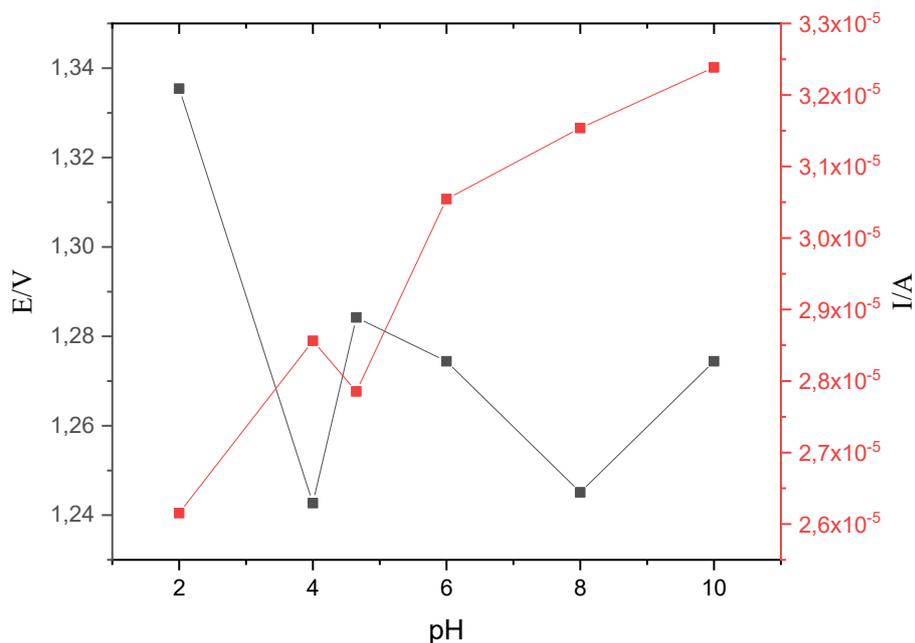
Subsequente à determinação do melhor eletrodo pelos parâmetros de sensibilidade, detecção e quantificação, bem como, o estudo da quantidade de modificador na pasta, realizou-se por voltametria cíclica a análise de pH para o eletrodo Dppb. Efetuou-se a técnica a uma concentração de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  de nitrito em soluções  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaAc para os pHs 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0 e para o tampão NaAc/HAc pH 4,5. A Figura 17 apresenta os voltamogramas alcançados para o nitrito nos pHs determinados.

**Figura 17:** Voltamograma para o eletrodo Dppb em diferentes pHs a uma concentração de  $1,3 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> de nitrito. 2,0 (■); 4,0 (■); 6,0 (■); 8,0 (■); 10 (■); tampão NaAc/HAc (■).



Nota-se pelos voltamogramas apresentados que o pH está diretamente relacionado com a intensidade da I<sub>p</sub>. Pelos dados obtidos da Figura 17, gerou-se um gráfico do pH em função dos valores de I<sub>p</sub> e potencial de pico anódico para o nitrito, apresentado na Figura 18.

**Figura 18:** Gráfico do pH em função de  $I_p$  (■) e potencial de pico anódico (■).



Segundo a Figura 18, nota-se uma tendência quase linear entre o aumento da  $I_p$  em função do aumento de pH. Entretanto, pode-se concluir que os menores valores de  $I_p$  obtidos em pHs mais baixos podem estar relacionados a conversão de  $\text{NO}_2^-$  em  $\text{NO}$  e  $\text{NO}_3^-$ , assim como, grande parte dos íons nitrito podem ser protonados em meios ácidos, onde podem ser convertidos à  $\text{HNO}_2$ , afetando a disponibilidade do analito na forma de nitrito e o próprio eletrólito de suporte<sup>[49]</sup>.

Contudo, mesmo que as melhores  $I_p$  tenham sido para pH acima de 5, optou-se para os estudos eletroquímicos o pH 4,6 em tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , já que não houve diferenças tão significativa entre os valores de  $I_p$  para os pHs (os valores de  $I_p$  ficaram entre  $2,75 \times 10^{-5}$  e  $3,25 \times 10^{-5}$ ). Outro fator importante nessa escolha é que em tampão acetato pode ser fornecido quantidade mais estável de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  no meio, o qual influencia diretamente na reação de oxidação, bem como, equilibrar de maneira assertiva o pH da solução na célula eletroquímica.

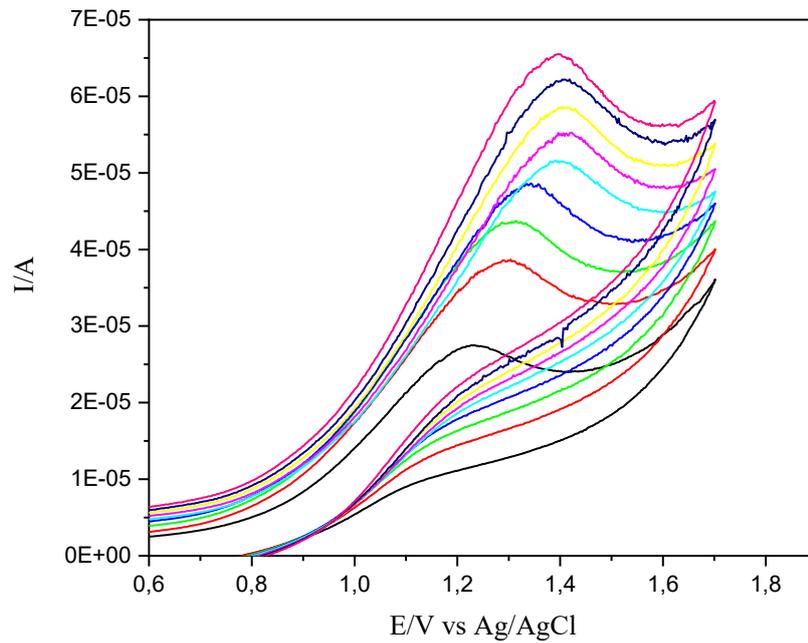
Em contrapartida, as soluções que apresentam maior basicidade podem possibilitar o desenvolvimento de camadas de óxido perante a superfície do eletrodo, gerando assim a inibição da oxidação do analito<sup>[50]</sup>.

#### **4.5 Influência da velocidade de varredura no desempenho eletroquímico do nitrito**

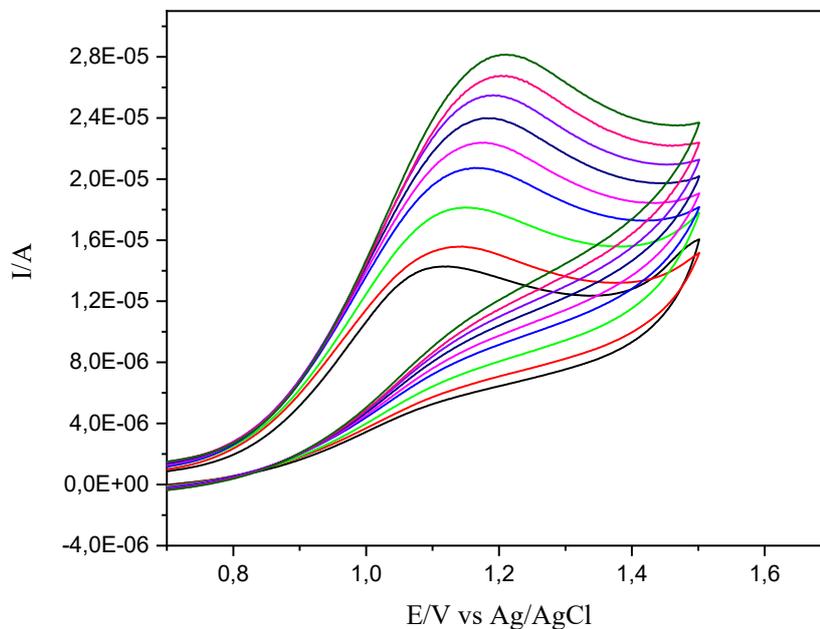
Através da técnica de voltametria cíclica foi estudado o desempenho eletroquímico dos íons nitrito quando estes sofrem influência da velocidade de varredura, o intervalo de análise

foi de 0,10 a 0,50  $V s^{-1}$  para os eletrodos Dppe, Dppp e Dppb. Os voltamogramas apresentados nas Figuras 19, 20 e 21 foram obtidos em uma solução tampão acetato 0,1  $mol L^{-1}$  pH 4,7 na presença de uma concentração de  $1,3 \times 10^{-3} mol L^{-1}$  de nitrito.

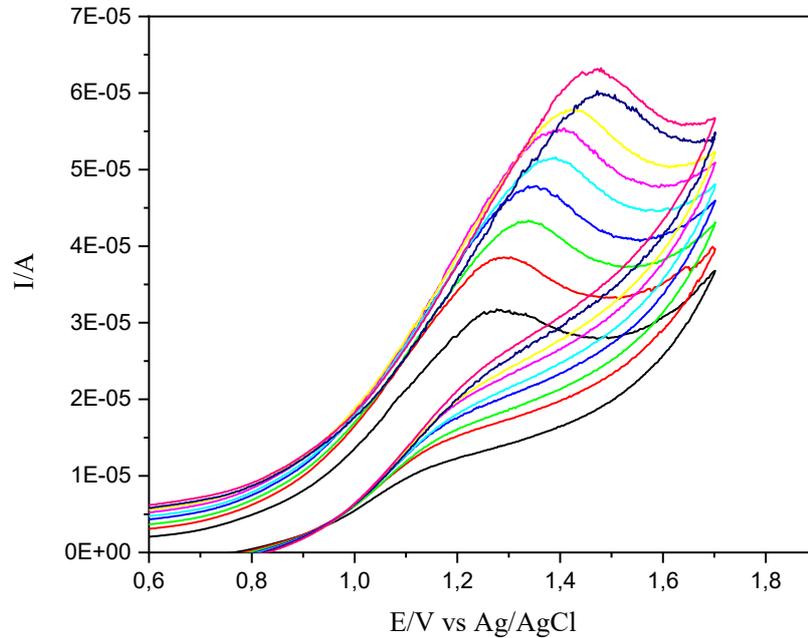
**Figura 19:** Voltamograma cíclico para o eletrodo Dppe em solução tampão acetato 0,1  $mol L^{-1}$  na presença nitrito na concentração de  $1,3 \times 10^{-3} mol L^{-1}$  em diversas velocidades de varredura (-) 0,10; (-) 0,15; (-) 0,20; (-) 0,25; (-) 0,30; (-) 0,35; (-) 0,40; (-) 0,45; (-) 0,50  $V s^{-1}$ .



**Figura 20:** Voltamograma cíclico para o eletrodo Dppp em solução tampão acetato 0,1  $mol L^{-1}$  na presença nitrito na concentração de  $1,3 \times 10^{-3} mol L^{-1}$  em diversas velocidades de varredura (-) 0,10; (-) 0,15; (-) 0,20; (-) 0,25; (-) 0,30; (-) 0,35; (-) 0,40; (-) 0,45; (-) 0,50  $V s^{-1}$ .



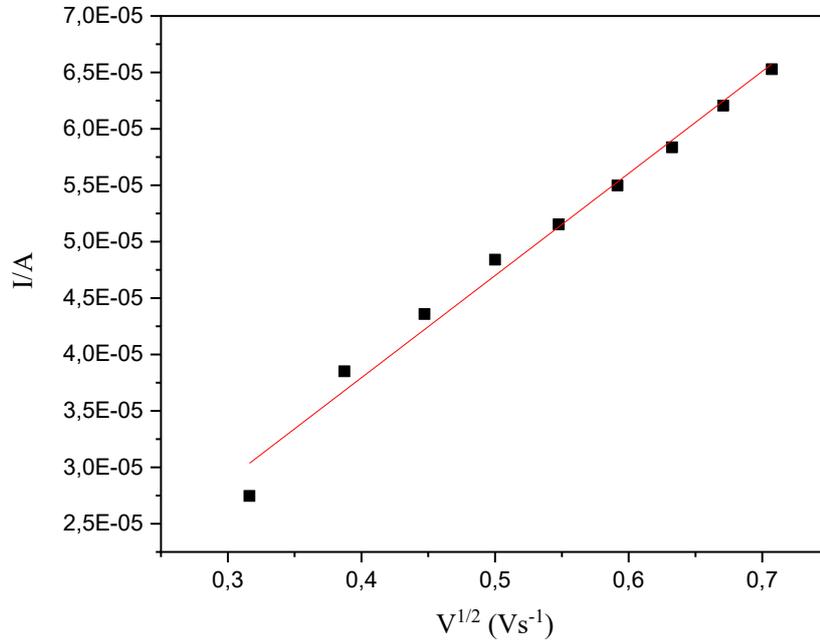
**Figura 21:** Voltamograma cíclico para o eletrodo Dppb em solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  na presença nitrito na concentração de  $1,3 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em diversas velocidades de varredura (-) 0,10; (-) 0,15; (-) 0,20; (-) 0,25; (-) 0,30; (-) 0,35; (-) 0,40; (-) 0,45; (-) 0,50  $\text{V s}^{-1}$ .



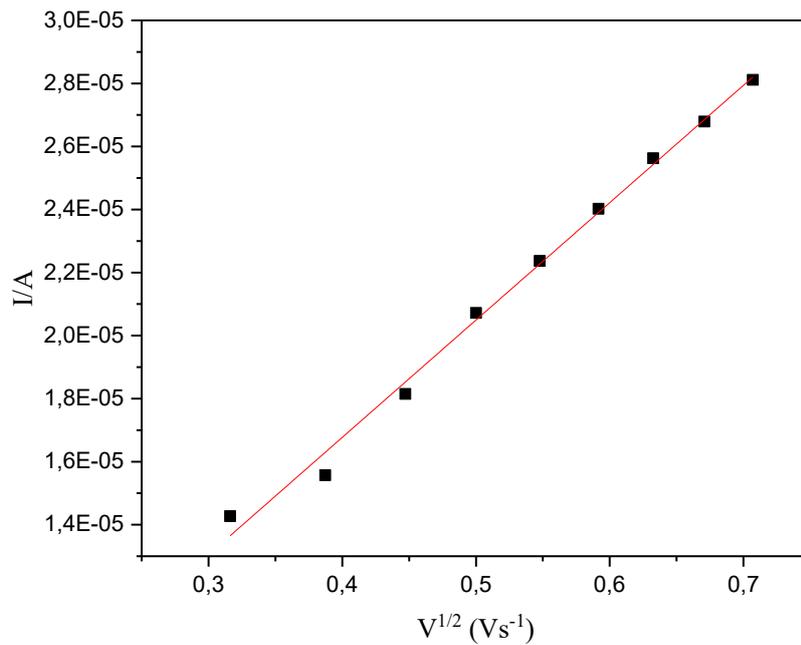
Para ambos os casos apresentados nas Figuras 19, 20 e 21, verifica-se que os picos anódicos sofrem um deslocamento para potenciais mais positivos, indicando uma transferência eletrônica irreversível<sup>[51-52]</sup>. Bem como, observa-se que há um aumento da corrente de pico quando se aumenta gradualmente a velocidade de varredura de 0,10 a 0,50  $\text{V s}^{-1}$ .

Pelos dados coletados pelas Figuras 19, 20 e 21 construiu-se os gráficos de  $I_p$  por  $v^{1/2}$ , que são apresentados nas Figuras 22, 23 e 24.

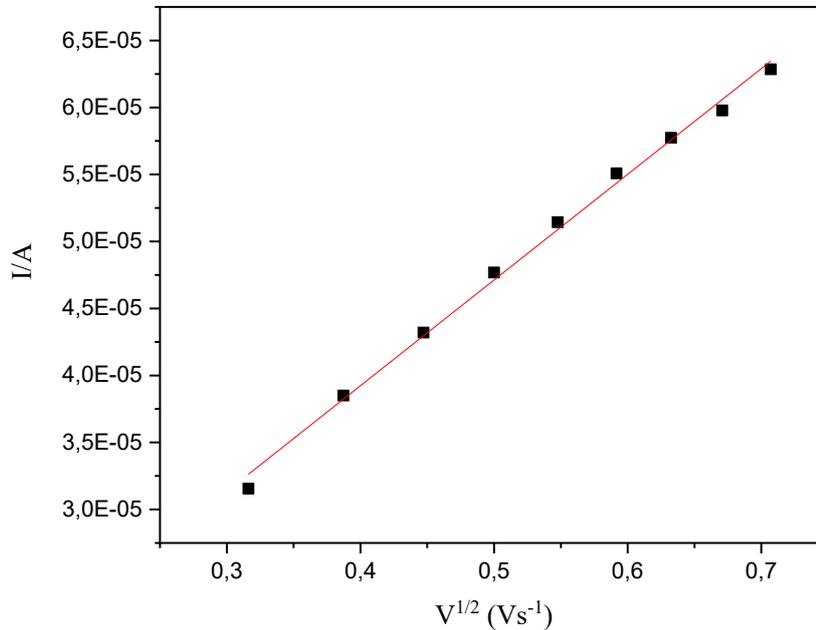
**Figura 22:** Gráfico da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo Dppe.



**Figura 23:** Gráfico da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo Dppp.



**Figura 24:** Gráfico da corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da velocidade de varredura para o eletrodo Dppb.



As Figuras 22, 23 e 24 demonstram que os picos anódicos para ambos os eletrodos são diretamente proporcionais a raiz quadrada da velocidade de varredura, constatando que o desempenho é controlado por difusão, como apontado pelas equações da reta de  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$  e coeficiente de determinação apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7:** Equações das retas  $I_p$  vs.  $v^{1/2}$ .

Eletrodo	Equação da reta ( $I_p$ vs. $v^{1/2}$ )	$R^2$
Dppe	$I_p = 9 \times 10^{-5} v^{1/2} + 2 \times 10^{-6}$	0,986
Dppp	$I_p = 9 \times 10^{-5} v^{1/2} + 8 \times 10^{-6}$	0,994
DppB	$I_p = 4 \times 10^{-5} v^{1/2} + 2 \times 10^{-6}$	0,996

#### 4.6 Repetibilidade

A repetibilidade é expressa como a concordância entre medições sucessivas do mesmo método e realizada nas mesmas condições, sendo atribuídas a elas: mesmo analista, instrumento, repetição e procedimento<sup>[53]</sup>.

Um dos grandes aliados para determinar a avaliação do método investigado está relacionado com os conceitos de precisão, que consiste no grau de concordância dentre os valores investigados e a exatidão que indica um limite de aceitação para resultados próprios de um determinado método e o quão próximo este valor está do verdadeiro<sup>[53]</sup>.

Através das Equações 11 e 12 foi possível calcular o desvio padrão absoluto e o desvio padrão relativo (RSD) para os eletrodos Dppe, Dppp e Dppb a partir das soluções de nitrito.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x)^2}{n-1}} \quad (11) \quad RSD(\%) = \frac{s}{x} \times 100 \quad (12)$$

O estudo de repetibilidade se deu por voltametria cíclica em uma solução  $1 \times 10^{-2}$  mol  $L^{-1}$  de nitrito em tampão acetato  $0,1 \text{ mol } L^{-1}$ . Para cada uma das análises a superfície do eletrodo foi polida e entre uma medida e outra o “novo” eletrodo (que apresenta uma nova superfície) foi testado nas mesmas condições apresentadas anteriormente, tendo como medida a ser utilizada para os cálculos a  $I_p$ . A Tabela 8 apresenta os dados gerados pelas Equações 10 e 11 para cada um dos eletrodos.

**Tabela 8:** Teste de repetibilidade para os eletrodos Dppe, Dppp e Dppb em solução estoque de nitrito  $1 \times 10^{-1} \text{ mol } L^{-1}$  em tampão acetato  $0,1 \text{ mol } L^{-1}$  empregando tampão acetato pH 4,6 como eletrólito.

Parâmetro - $I_p$ (A)				
Eletrodo	Valores de medida	Média (A)	Desvio Padrão Absoluto (s)	RSD (%)
Dppe	$2,93 \times 10^{-5}$	$1,7494 \times 10^{-5}$	$0,05 \times 10^{-5}$	1,75
	$2,88 \times 10^{-5}$			
	$2,83 \times 10^{-5}$			
Dppp	$1,93 \times 10^{-5}$	$1,9519 \times 10^{-5}$	$0,03 \times 10^{-5}$	1,57
	$1,93 \times 10^{-5}$			
	$1,98 \times 10^{-5}$			
Dppb	$2,23 \times 10^{-5}$	$2,1996 \times 10^{-5}$	$0,03 \times 10^{-5}$	1,41
	$2,17 \times 10^{-5}$			
	$2,18 \times 10^{-5}$			

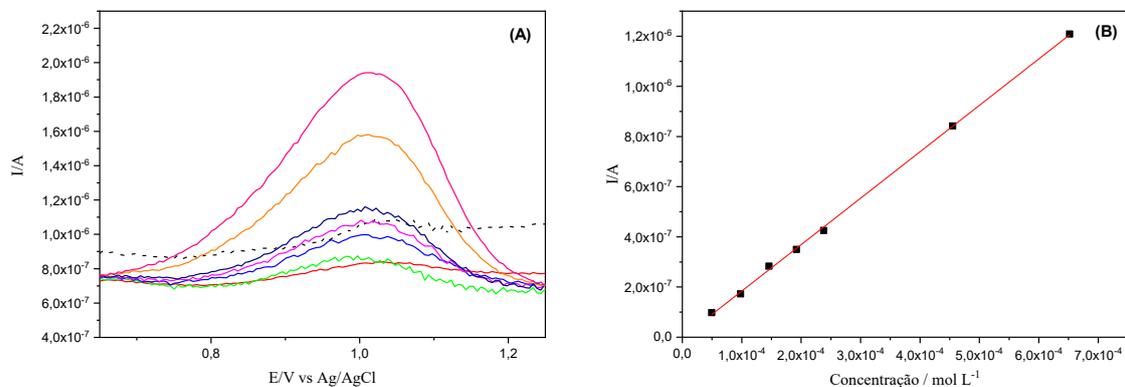
Perante a Tabela 8, observa-se ao mudar a superfície do eletrodo os valores de  $I_p$  não se alteram de forma significativa, demonstrando a homogeneização do modificador na pasta, consequentemente os valores baixos de RSD% mostram a sua repetibilidade.

#### 4.7 Voltametria de pulso diferencial

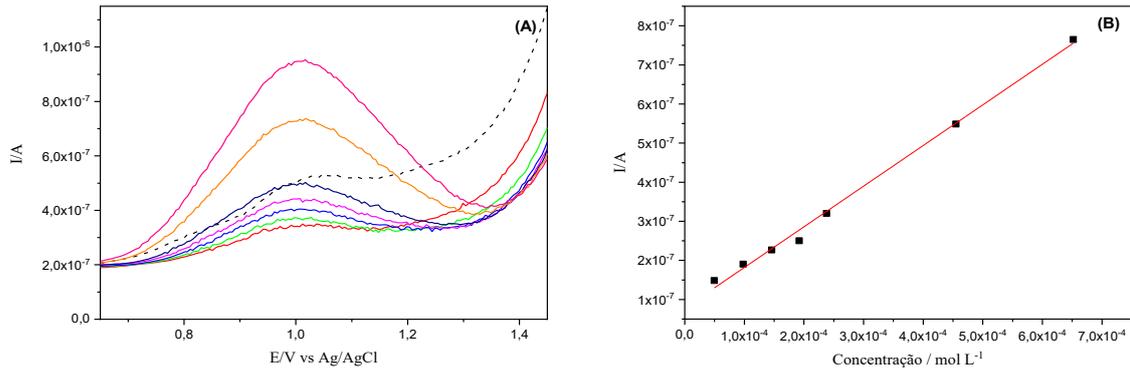
Visando abranger outras técnicas eletroanalíticas, bem como, determinar o melhor método para determinação de nitrito utilizando os eletrodos modificados, foram realizados estudos voltamétricos utilizando-se da voltametria de pulso diferencial.

Os eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN foram investigados em uma solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes concentrações de nitrito. Posteriormente, construiu-se as curvas analíticas com o objetivo de determinar a linearidade, sensibilidade e limites de detecção através dos dados de  $I_p$  em função dos valores de concentração de nitrito. Os voltamogramas e as curvas analíticas para cada um dos eletrodos são apresentados nas Figuras 25, 26, 27, 38. As linhas de bases para cada um dos voltamogramas foram corrigidas conforme mostrado no Apêndice (Figura A4), pela subtração do valor da linha de base pelo valor da  $I_p$ .

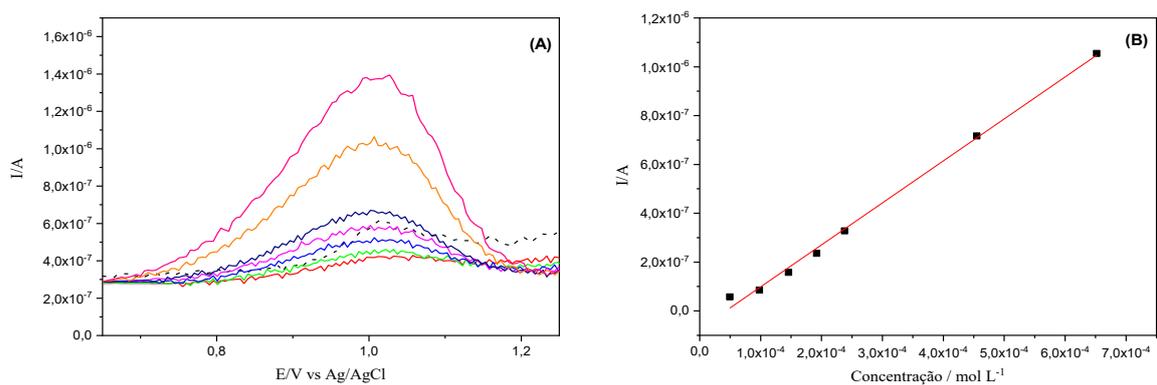
**Figura 25:** (A) Voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo Dppe analisado em solução tampão acetado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■)  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e (■)  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Curva analítica para o íon nitrito, empregando o eletrodo PC modificado com Dppe.



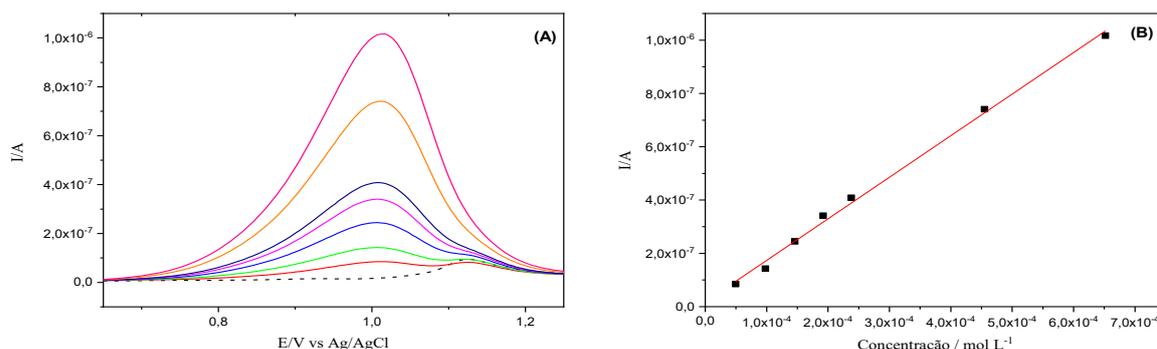
**Figura 26:** (A) Voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo Dppp analisado em solução tampão acetado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito(--). Branco, (■)  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e (■)  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Curva analítica para o íon nitrito, empregando o eletrodo PC modificado com Dppp.



**Figura 27:** (A) Voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo Dppb analisado em solução tampão acetado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito. (--). Branco, (■)  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e (■)  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Curva analítica para o íon nitrito, empregando o eletrodo PC modificado com Dppb.



**Figura 28:** (A) Voltamograma de pulso diferencial para o eletrodo bCN analisado em solução tampão acetado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■)  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e (■)  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Curva analítica para o íon nitrito, empregando o eletrodo PC modificado com bCN.



Através das Figuras 25, 26, 27 e 28, nota-se um aumento de  $I_p$  dos picos anódicos quando se aumenta as concentrações do analito, assim como, observa-se uma tendência linear para as faixas de concentração na curva analítica. Os valores de sensibilidade foram calculados a partir dos respectivos coeficientes angulares, que foram divididos pela área geométrica do eletrodo quimicamente modificado. Os dados coletados são apresentados pela Tabela 9.

**Tabela 9:** Equações da reta, sensibilidade e  $R^2$  para os eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN.

Eletrodo	Curva Analítica	$R^2$	Sensibilidade ( $\text{A M}^{-1} \text{cm}^{-2}$ )
Dppp	$I(\text{A}) = 0,001x + 8x10^{-8}$	0,9956	0,0318
Dppe	$I(\text{A}) = 0,019x - 1x10^{-9}$	0,9994	0,0605
Dppb	$I(\text{A}) = 0,0017x - 7x10^{-8}$	0,9961	0,0541
bCN	$I(\text{A}) = 0,0016x + 2x10^{-8}$	0,9966	0,0510

Perante os valores de  $R^2$  apresentados na Tabela 9, é possível constatar que todas as curvas analíticas obtiveram bons valores de linearidade. Perante os outros eletrodos, observa-se que o eletrodo Dppe apresentou ligeira superioridade no quesito sensibilidade. Contudo, constata-se que a técnica de voltametria de pulso diferencial apresentou-se ligeiramente menos sensível para a determinação de nitrito do que a voltametria cíclica, diferentemente do eletrodo Dppb que apresentou aproximadamente 20 vezes menos sensível.

Os LD e LQ foram calculados segundo as Equações 8 e 9 e são apresentadas na Tabela 10.

**Tabela 10:** Limite de detecção e quantificação para as curvas analíticas dos eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bNC utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial.

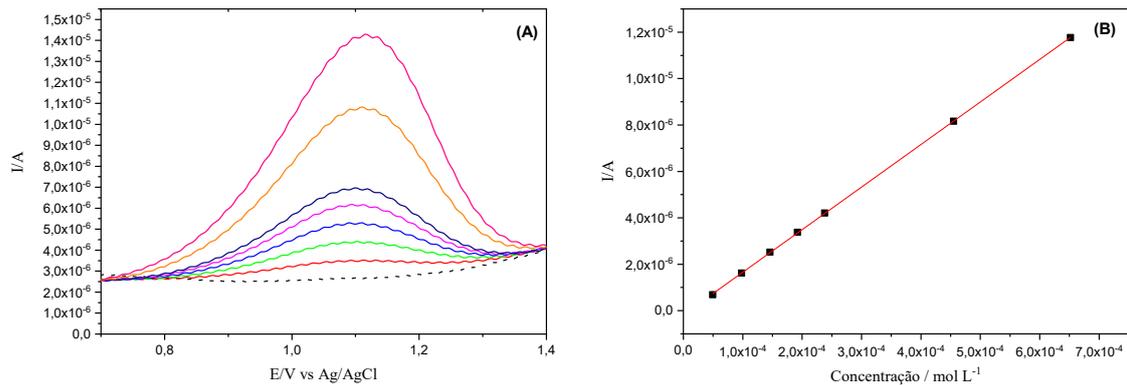
Eletrodo	LD	LQ
Dppp	$3,05 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-4}$
Dppe	$1,01 \times 10^{-5}$	$3,38 \times 10^{-5}$
Dppb	$2,78 \times 10^{-5}$	$9,27 \times 10^{-4}$
bCN	$2,51 \times 10^{-5}$	$8,39 \times 10^{-5}$

Segundo os dados de LD e LQ relatado na Tabela 10, conclui-se que os eletrodos obtiveram bons resultados, como, boa faixa linear e limites de detecção e quantificação, evidenciando assim a aplicabilidade do método, indicando o eletrodo Dppp como que apresentou o menor limite de detecção ( $1,014 \times 10^{-5}$ ) e quantificação ( $3,38 \times 10^{-5}$ ).

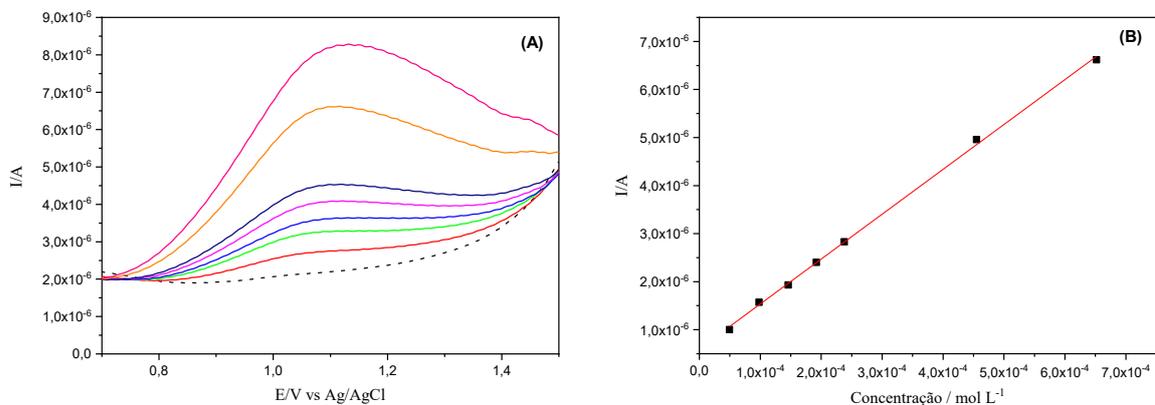
#### 4.8 Voltametria de onda quadrada

Partindo da mesma ideia descrita pelo estudo de voltametria de pulso diferencial, foi realizado um estudo pelo método de voltametria de onda quadrada, tendo como premissa novamente o conceito de determinar a melhor técnica para os eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN. Os voltamogramas foram registrados em uma solução tampão  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes concentrações de nitrito. Em seguida, construiu-se as curvas analíticas para determinar a melhor função dos valores de concentração do analito. Os voltamogramas referentes as adições de nitrito e as respectivas curvas analíticas são apresentadas pelas Figuras 29, 30, 31 e 32. As linhas de base foram corrigidas conforme descrito para a voltametria de pulso diferencial e, como exemplificado no Apêndice (Figura A5).

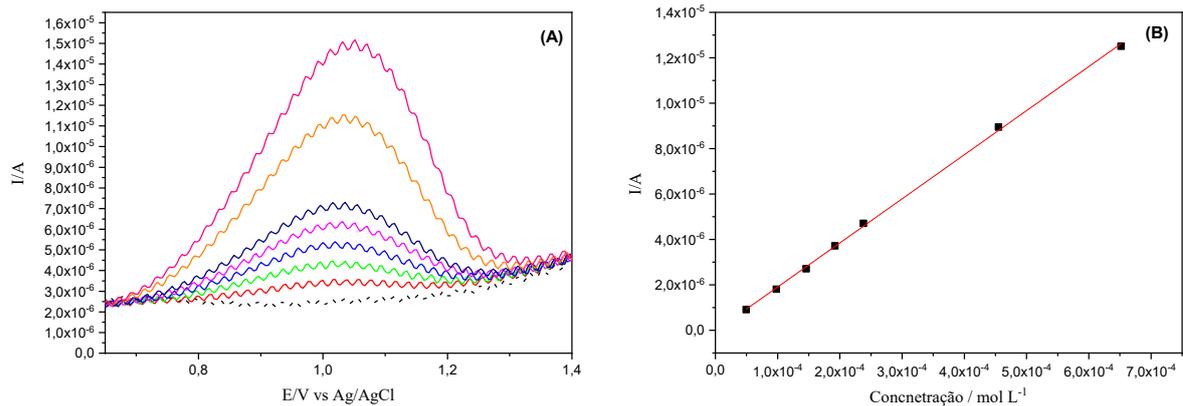
**Figura 29:** (A) Voltamograma de onda quadrada para o eletrodo Dppe analisado em solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■)  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e (■)  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Curva analítica para o íon nitrito, empregando o eletrodo de pasta de carbono modificado com Dppe.



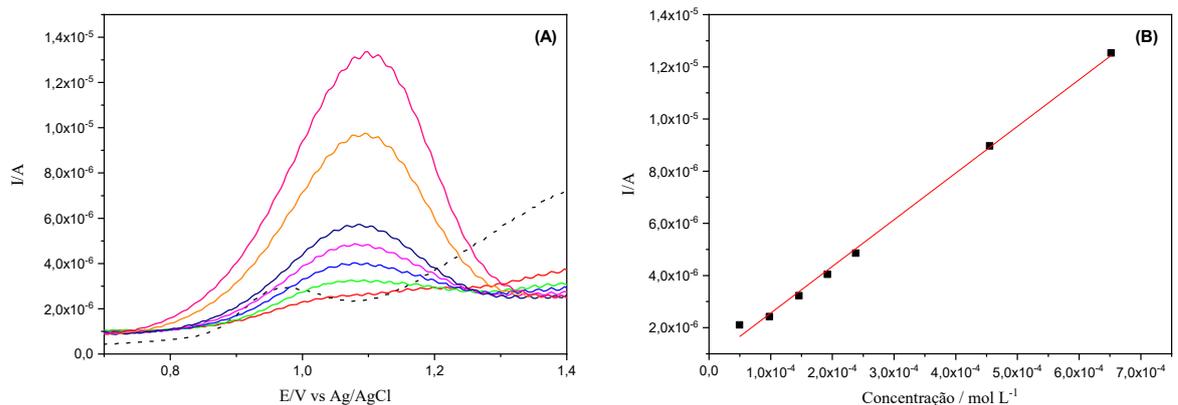
**Figura 30:** (A) Voltamograma de onda quadrada para o eletrodo Dppp analisado em solução tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■)  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e (■)  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Curva analítica para o íon nitrito, empregando o eletrodo de pasta de carbono modificado com Dppp.



**Figura 31:** (A) Voltamograma de onda quadrada para o eletrodo Dppb analisado em solução tampão acetado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■)  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e (■)  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Curva analítica para o íon nitrito, empregando o eletrodo de pasta de carbono modificado com Dppb



**Figura 32:** (A) Voltamograma de onda quadrada para o eletrodo bCN analisado em solução tampão acetado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  em diferentes adições de nitrito. (--) Branco, (■)  $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,46 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $1,92 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $2,38 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , (■)  $4,55 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e (■)  $6,52 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ . (B) Curva analítica para o íon nitrito, empregando o eletrodo de pasta de carbono modificado com bCN.



Observa-se pelas Figuras 29, 30, 31 e 32 que com o aumento das concentrações de nitrito obteve-se um aumento da  $I_p$  dos picos anódicos e uma vez mais identifica-se uma linearidade para as faixas de concentração na curva analítica, mostrando que os eletrodos funcionam e

respondem para as três técnicas voltamétricas investigadas. Os valores de sensibilidade foram calculados conforme descrito anteriormente. A Tabela 11 apresenta os dados coletados da equação da reta,  $R^2$  e sensibilidade.

**Tabela 11:** Equações da reta, sensibilidade e  $R^2$  para os eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN.

Eletrodo	Curva Analítica	$R^2$	Sensibilidade ( $A M^{-1} cm^{-2}$ )
Dppp	$I(A) = 0,0093x + 6x10^{-7}$	0,999	0,296
Dppe	$I(A) = 0,0183x - 2x10^{-7}$	1	0,583
Dppb	$I(A) = 0,0194x + 4x10^{-8}$	0,9994	0,618
bCN	$I(A) = 0,0179x + 8x10^{-7}$	0,9966	0,570

Pela Tabela 11, analisa-se ótimos valores de  $R^2$  com valores superiores a 0,99, o que demonstra uma boa linearidade para os eletrodos apresentados. No quesito sensibilidade, percebe-se que a técnica de onda quadrada se mostrou mais sensível do que a de pulso diferencial (entre 0,03 e 0,06  $A M^{-1} cm^{-2}$ ) e valores aproximados para a de voltametria cíclica (0,4 e 0,7  $A M^{-1} cm^{-2}$ ). Demonstrando-se também que o eletrodo Dppb foi o mais sensível entre os eletrodos modificados para a técnica de onda quadrada. Já os LD e LQ foram calculados segundo as Equações 8 e 9, sendo apresentados na Tabela 12.

**Tabela 13:** Limite de detecção e quantificação para o íon nitrito, obtidos pelas curvas analíticas dos eletrodos Dppe, Dppp, Dppb e bCN utilizando a técnica de voltametria de onda quadrada.

Eletrodo	LD	LQ
Dppp	$1,40 \times 10^{-5}$	$4,69 \times 10^{-5}$
Dppe	$2,78 \times 10^{-6}$	$9,28 \times 10^{-5}$
Dppb	$1,07 \times 10^{-5}$	$3,58 \times 10^{-5}$
bCN	$2,58 \times 10^{-5}$	$8,61 \times 10^{-4}$

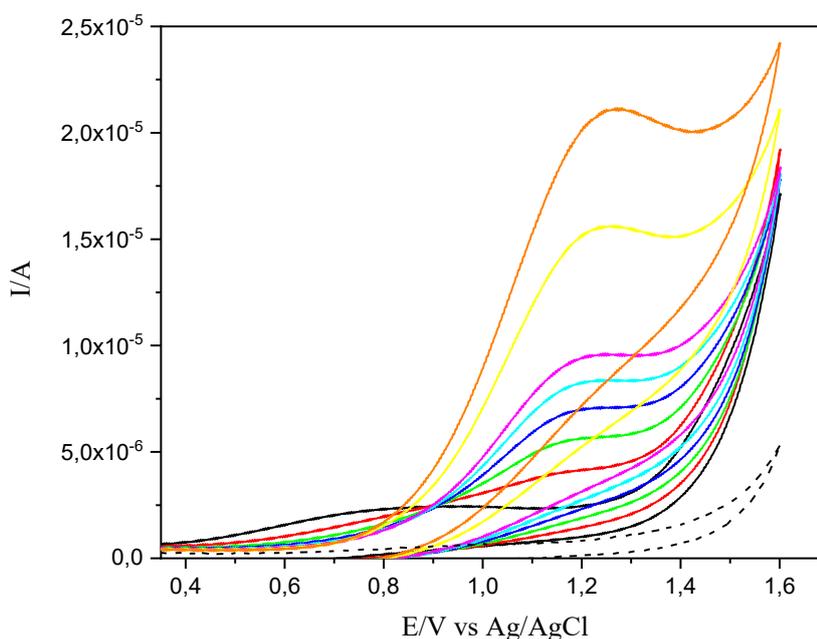
Conforme discutido pelas técnicas de voltametria de pulso diferencial e onda quadrada, averigua-se que o eletrodo que apresenta melhor LD e LQ para a voltametria de pulso diferencial é o Dppp com  $1,014 \times 10^{-5}$  e  $3,380 \times 10^{-5}$ , respectivamente, em contrapartida, para a voltametria de onda quadrada o eletrodo Dppb com LD de  $1,077 \times 10^{-5}$  e LQ igual a  $3,588 \times 10^{-5}$ .

#### 4.10 Determinação de nitrito em uma amostra de bacon

Posteriormente à extração do íon nitrito como apresentado no item 3.10<sup>[54]</sup>, realizou-se as análises de nitrito em amostras de bacon através do método de adição de padrão, empregando a técnica de voltametria cíclica e utilizando-se do eletrodo Dppb, uma vez que ele apresentou melhor sensibilidade para a voltametria cíclica.

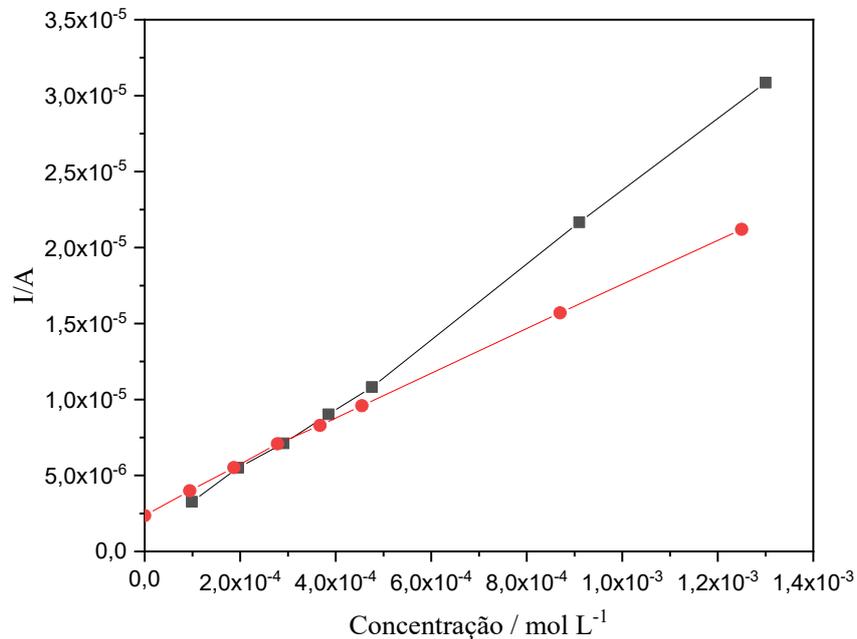
A adição de padrão foi executada acrescentando-se inicialmente 500  $\mu\text{L}$  da amostra desconhecida na célula eletroquímica contendo 10 mL da solução tampão acetato 0,1 mol L<sup>-1</sup> pH 4,5, em seguida foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  da solução padrão de concentração 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, obtendo como volume final 1500  $\mu\text{L}$ . A Figura 33 apresenta um exemplo de voltamograma para o método de adição padrão para a extração 1.

**Figura 33:** Voltamograma referente ao método de adição de padrão para a extração 1 utilizando o eletrodo Dppb. (--) Branco, (■) Padrão, (■) 100  $\mu\text{L}$  analito, (■) 200  $\mu\text{L}$  analito, (■) 300  $\mu\text{L}$  analito, (■) 400  $\mu\text{L}$  analito, (■) 500  $\mu\text{L}$  analito, (■) 1000  $\mu\text{L}$  analito e (■) 1500  $\mu\text{L}$  analito.



Pela Figura 33, nota-se um aumento de  $I_p$  com o aumento da concentração de nitrito, como era de se esperar para ambos os casos. Em seguida, realizou-se a curva analítica para as  $I_p$  obtidas a partir dos voltamogramas apresentados na Figura 33 e a comparou com a curva gerada para o eletrodo dppb, exemplificado pela Figura 34, as equações da reta são representadas na Tabela 13.

**Figura 34:** Curva analítica para a adição de padrão (-) vs. curva analítica para o eletrodo Dppb (-).



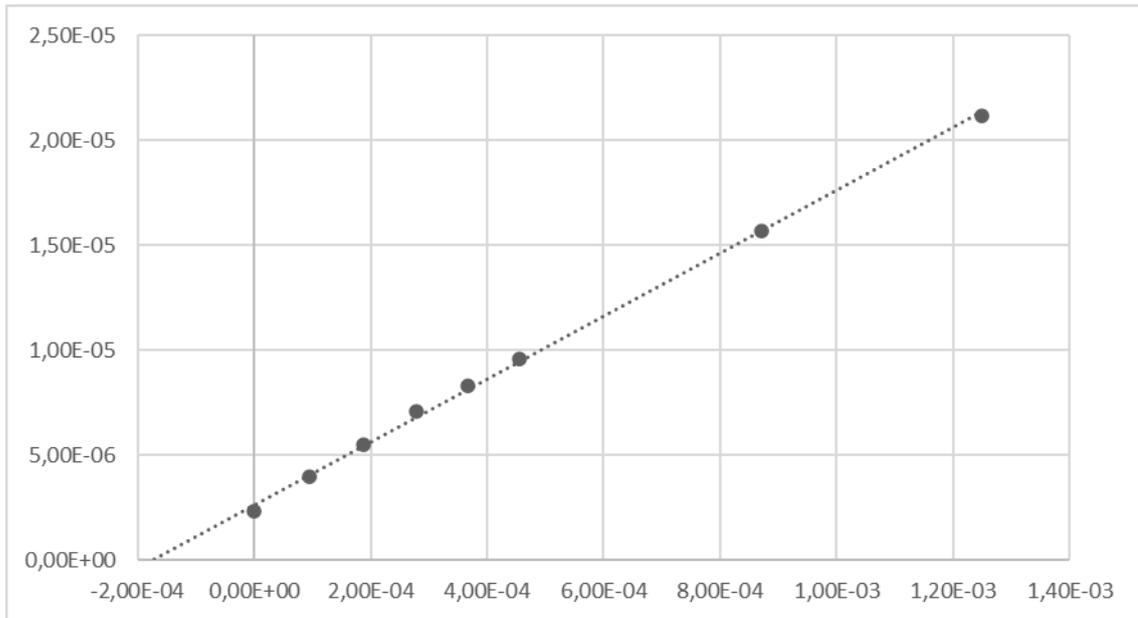
**Tabela 13:** Equações da reta para a adição de padrão para cada uma das extrações e suas respectivas triplicatas.

		Equação da reta	R <sup>2</sup>
Extração 1	1	$I_p = 0,0149 [\text{NO}_2^-] + 3 \times 10^{-6}$	0,999
	2	$I_p = 0,0134 [\text{NO}_2^-] + 3 \times 10^{-6}$	0,996
	3	$I_p = 0,0135 [\text{NO}_2^-] + 3 \times 10^{-6}$	0,995
Extração 2	4	$I_p = 0,0125 [\text{NO}_2^-] + 2 \times 10^{-6}$	0,996
	5	$I_p = 0,0120 [\text{NO}_2^-] + 2 \times 10^{-6}$	0,997
	6	$I_p = 0,0113 [\text{NO}_2^-] + 2 \times 10^{-6}$	0,997
Extração 3	7	$I_p = 0,0151 [\text{NO}_2^-] + 2 \times 10^{-6}$	0,992
	8	$I_p = 0,0145 [\text{NO}_2^-] + 2 \times 10^{-6}$	0,997
	9	$I_p = 0,0143 [\text{NO}_2^-] + 2 \times 10^{-6}$	0,997

Perante as curvas analíticas apresentadas na Figura 34 e os valores gerados pelas equações da reta, observa-se uma diminuição da inclinação da reta quando comparado com a curva referente ao eletrodo Dppb, também se nota uma diminuição da sensibilidade para cada extração, estas diferenças são devido a uma possível passivação da superfície do eletrodo e/ou competição entre o analito de interesse e os interferentes na amostra.

Com as curvas formadas, determinou-se as concentrações do analito para cada uma das extrações e suas replicatas pela extrapolação da reta até interceptar o eixo X, onde o Y é igual a zero, em que a concentração de nitrito é que estava presente na amostra antes das adições dos padrões, assim como, as respectivas médias e desvios, sendo a extrapolação da curva apresentada na Figura 35 e os dados coletados na Tabela 14.

**Figura 35:** Extrapolação da curva analítica para a adição de padrão.



**Tabela 14:** Dados coletados de concentração, média e desvio para a amostra.

	Concentração / mol L <sup>-1</sup>	Média / mol L <sup>-1</sup>	Desvio / mol L <sup>-1</sup>
Extração 1	1,70 x 10 <sup>-4</sup>	1,30 x 10 <sup>-4</sup>	3,46 x 10 <sup>-5</sup>
	1,12 x 10 <sup>-4</sup>		
	1,08 x 10 <sup>-4</sup>		
Extração 2	1,71 x 10 <sup>-4</sup>	1,82 x 10 <sup>-4</sup>	1,10 x 10 <sup>-5</sup>
	1,83 x 10 <sup>-4</sup>		
	1,93 x 10 <sup>-4</sup>		
Extração 3	1,20 x 10 <sup>-4</sup>	1,26 x 10 <sup>-4</sup>	5,20 x 10 <sup>-6</sup>
	1,29 x 10 <sup>-4</sup>		
	1,29 x 10 <sup>-4</sup>		

Os valores médios de concentração encontrado para nitrito na amostra de bacon são apresentados na Tabela 15.

**Tabela 16:** Dados coletados da concentração de bacon em mg/kg.

	Concentração (mg/kg)
Extração 1	5,53
Extração 2	6,99
Extração 3	6,17

Perante os resultados encontrados para a concentração de nitrito de sódio na amostra de bacon, observa-se um valor médio de 6,23 mg/kg, estando este de acordo com o pré-estabelecido pelo Ministério da Saúde, que determina um valor de 150 mg/kg<sup>[30]</sup>.

## 5. CONCLUSÃO

As sínteses dos complexos do tipo  $[\text{RuCl}(\text{bNC})(\text{NN})(\text{PP})]\text{PF}_6$  e *cis*- $[\text{RuCl}_2(\text{bipy})(\text{PP})]$  onde: PP = Dppe, Dppp e Dppb; NN = bipy foram realizadas com sucesso, conforme observado pelos resultados da caracterização por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta-

visível. Já a diferença de potencial dos complexos de rutênio com diferentes ligantes pôde ser investigada relacionando o valor de potencial com o valor de energia do orbital, contudo, os valores próximos dos ligantes Dppe, Dppp e Dppb se dá através das proximidades dos seus pKas.

Como resultado da técnica de voltametria cíclica pôde-se estudar a atividade electrocatalítica dos complexos para a quantificação do analito nitrito. O eletrodo modificado pelo complexo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bipy)(dppb)] produziu a melhor resposta quando comparado com o eletrodo não modificado e em relação aos demais eletrodos, uma vez que apresentou boa linearidade da I<sub>p</sub> com a variação da concentração e melhor sensibilidade, demonstrando que o modificador contido na pasta apresentou maior condutividade e/ou maior área electroativa em relação aos outros eletrodos. Também foi constatado que a quantidade de modificador na pasta de carbono está diretamente relacionada com a intensidade de I<sub>p</sub>, demonstrando que o melhor pico de resposta foi no eletrodo contendo 3% de modificador.

Para o estudo de pH, optou-se pela utilização da solução tampão NaAc/HAc 0,1 mol L<sup>-1</sup>, uma vez que não se observa diferença significativa entre a variação dos valores de I<sub>p</sub> e por fornecer uma quantidade mais estável de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> no meio.

Em face da variação da velocidade de varredura, constatou-se que o processo é irreversível e controlado por difusão. Para os testes de repetibilidade obteve-se os valores de RSD% menores que 2%, indicando uma boa repetibilidade para os eletrodos modificados produzidos, bem como, promissoras faixas lineares e bons resultados de limites de detecção e quantificação para as três técnicas electroanalíticas estudadas.

Por fim, conclui-se que os eletrodos modificados com complexos de Ru(II) apresentaram superioridade em relação ao eletrodo não modificado na determinação catalítica do nitrito para diversificadas técnicas, assim como, positivos valores de sensibilidade e repetibilidade, revelando a aplicabilidade do eletrodo, apesar dos limites de detecção e quantificação apresentarem um pouco maiores para o eletrodo PC, porém, esta condição não prejudica a análise real, uma vez que as concentrações das amostras apresentam valores muito superiores aos do limite de detecção. Os eletrodos também apresentam vantagens adicionais como, baixo custo, fácil confecção e a capacidade de gerar uma nova superfície através do polímero. Além disso, o eletrodo *cis*-[RuCl<sub>2</sub>(bipy)(dppb)] se mostrou sensível a determinação de nitrito de sódio em uma amostra de bacon por voltametria cíclica, obtendo uma concentração média de 6,23 mg/kg, abaixo do valor estabelecido pelo Ministério da Saúde. Contudo, outras técnicas devem ser realizadas para concretizar a concentração do analito na amostra.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. Porto Alegre: 3ª Edição, Brookman, 2003.

- [2] MIESSLER, G. L.; FISHER, P. J.; TARR, D. A. **Química Inorgânica**. 5ª Edição, Pearson, 2014.
- [3] GERASIMCHUK, N. N.; BOWMAN-JAMES, K. Mixed-donor ligands. New York, **Wiley Interscience**, 1994. p. 2254.
- [4] JURIS, A.; BALZANI, V.; BARIGELLETTI, F.; CAMPAGNA, S.; BELSER, P.; VON ZELEWSKY, A. Ru(II) Polypyridine Complexes: **Photophysics, Photochemistry, Electrochemistry, and Chemiluminescence**. *Coordination Chemistry Review*, 84-85, 1988.
- [5] NASCIMENTO, F. B. **Estudos cinéticos e fotoquímicos de compostos de Ru(II) com ligantes bipyridínicos e bifosfínicos de fórmula geral cis-[RuCl<sub>2</sub>(P-P)(N-N)]** (P-P = bifosfinas e N-N = N-heterocíclicos bidentados). Tese Doutorado em Química Inorgânica, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [6] RODRIGUES, C. **Estudo sobre o mecanismo de hidrogenação em complexos do tipo [RuCl<sub>2</sub>(P)<sub>2</sub>(N)<sub>2</sub>] [(P)<sub>2</sub> = mono ou bifosfina; N = piridina ou derivados]**. Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- [7] FRANCO, D. W.; TAUBE, H. Triethyl Phosphite as a Ligando n Ruthenium(II). *Inorganic Chemistry*, 571, 1978.
- [8] TACIANELLI, E. A. **Eletroquímica: Princípios e Aplicações**. 2ª Edição. São Paulo. Editora da Universidade de São Paulo, 2005.
- [9] ZANOLI, M. V. B.; BORGES, A. S.; BENEDETTI, A. V.; YAMANAKA, H.; SOTOMAYOR, M. P. T.; BESSEGATO, G. G.; STRADIOTTO, N. R.; PAIVA, C. L.; ANDRADE, R. A. Panorama da Eletroquímica e Eletroanalítica no Brasil. *Química Nova*, v. 40, p. 663-669, 2017.
- [10] GODOY, I. M. W. **Síntese e Caracterização de Complexos de Rutênio com Ligantes Derivado da 9-Hidroxifenaleno**. Dissertação de Mestrado, Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2018.
- [11] MORI, V. **Estudos Eletroquímicos Envolvendo Diferentes Complexos de Amin-Rutênio e o Ligantes no Desenvolvimento de Eletrodo Modificado para Análise de Óxido Nítrico**. Tese Doutorado em Química Analítica, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulos, São Paulo, 2003.
- [12] DE OLIVEIRA, K. M.; DOS SANTOS, T. C. C.; DINELLI, L. R.; MARINHO, J. R.; LIMA, R. C.; BOGADO, A. L. Aggregates of nanoparticles with complexes containing ruthenium as modifiers in carbon paste electrodes. *Polyhedron*. v. 50, p. 410-417, 2013.
- [13] DOS SILVA, M. M.; RIBEIRO, G. H.; BATISTA, A. A.; DE FARIA, A. M.; BOGADO, A. L.; DINELLI, L. R. Electropolymerized supramolecular tetraruthenated porphyrins Applied as a voltammetric sensor. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 24, n. 11, p. 1772-1780. 2013.
- [14] SOUZA, L. M.; VILARINHO, L. M.; RIBEIRO, G. H.; BOGADO, A. L.; DINELLI, L. R. Na electronic device based on gold nanoparticles and tetraruthenated porphyrin as na electrochemical sensor for catechol. *Royal Society Open Science*. n. 4: 170675, 2018.
- [15] RIBEIRO, G. H.; VILARINHO, L. M.; RAMOS, T. S.; BOGADO, A. L.; DINELLI, L. R. Electrochemical behavior of hydroquinone and catechol at glassy carbon electrode modified

by electropolymerization of tetraruthenated oxovanadium porphyrin. **Electrochimica Acta**, n. 176, p. 394-401, 2015.

[16] FERREIRA, V. F.; DO PRADO, C. R. A.; RODRIGUES, C. M.; OTUBO, L.; BATISTA, A. A.; DA CRUZ JR, J. W.; ELLENA, J.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. Modified glassy carbon electrode with AuNPs using cis-[RuCl(bipy)(4-vpy)]<sup>+</sup> as crossed linking agente. **Polyhedron**, v. 78, p. 46-53, 2014.

[17] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. A.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos. **Ver. Virtual de Química**, v. 5, p. 516-537, 2013.

[18] SKOOG, D. A; HOLLE, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**, 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2006, 836p.

[19] GONÇALVES, M. L. S. S. **Métodos Instrumentais para Análise de Soluções**. 3ª Edição. Fundação Calouste. Gulbenkian, Lisboa, 1996.

[20] ADAMS, R., N. Carbon Paste Electrodo. **Analytical Chemistry**, v. 30, p. 1576, 1958.

[21] SILVA, R. C. **Preparação e Aplicação de Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Ditiocarbomatos para análise de fármacos**. Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

[22] MURRAY, R. W. Chemically modified electrodes: VI. Binding and reversible electrochemistry of tetra-(aminophenyl)porphyrin on glassy carbon. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 78, p. 395, 1977.

[23] LIU, X.; GUO, Y.; XU, W.; WANG, Y.; GONG, X.; GUO, Y.; GUO, Y.; LU, G. Catalytic Properties of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in the aqueous-phase reforming of ethylene glycol: Effect of the alumina support. **Kinetics and Catalysis**, v. 52, n. 6, p. 817-822, 2011.

[24] MEURER, E. J. **Fundamentos de Química do Solo**. 2ª Edição, Editora UFRGS, Porto Alegre, 2004.

[25] CUNHA, F. A.; CARVALHO, T. M. J. P.; MENESES, E. A.; OLIVEIRA, M. S. C.; SOUZA, P. A. S.; PEREIRA, A. F.; OLIVEIRA, A. B. Determinação de Nitritos em Alimentos Cárneos. **Revista Brasileira de Análises Clínicas**, v. 35, p. 3-5, 2013.

[26] MOORCROFT, M. J.; DAVIS, J.; COMPTON, R. G. Detection and determination of nitrate and nitrite: a review. **Talanta**, v. 54, p. 785-803, 2001.

[27] OLIVEIRA, M. J.; ARAÚJO, W. M. C.; BORGIO, L. A. Quantificação de nitrato e nitrito em linguças do tipo frescal. **Ciênci. Tecnol. Aliment.** V. 25(4), p. 736-742, 2005.

[28] FERNÍCOLA, N. G. G.; AZEVEDO, F. A. Metemoglobinemia e nitrato nas águas. **Revista de Saúde Pública**, n. 15, p. 242-248, 1981.

[29] RAMOS, L. A.; CAVALHEIRO, C. C. S.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determinação de nitrito em águas utilizando extrato de flores. **Química Nova**, v. 29, n. 5, p. 1114-1120, 2006.

[30] BRASIL. Ministério da agricultura, Pecuária e Abastecimento, Instrução normativa nº 20, de 21 de julho de 1999. Métodos analíticos físico-químicos, para controle de produtos cárneos e seus ingredientes – sal e salmoura. Disponível em: < <https://www.gov.br/agricultura/pt->

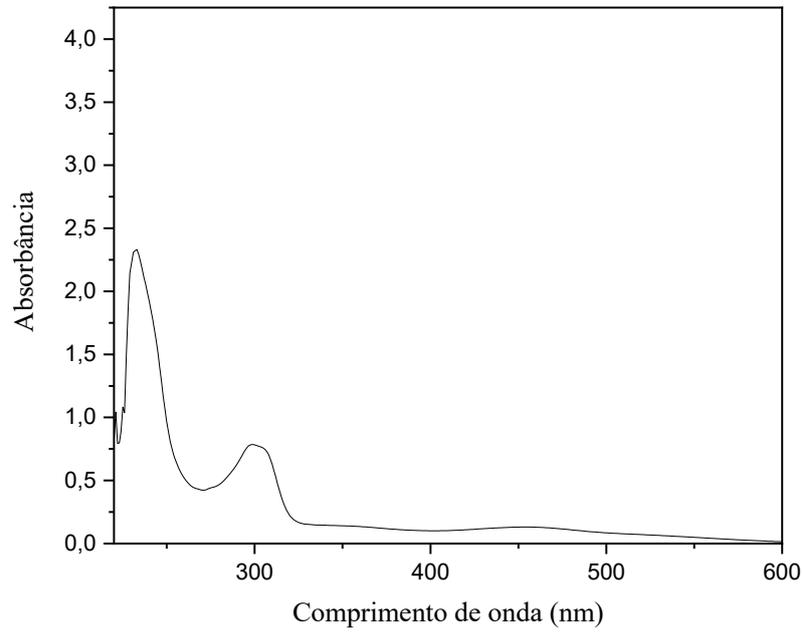
[br/assuntos/lfd/credenciamento-e-laboratorios-credenciados/obter-credenciamento/documentos-rede-nacional-de-laboratorios-agropecuarios/labcal](http://br/assuntos/lfd/credenciamento-e-laboratorios-credenciados/obter-credenciamento/documentos-rede-nacional-de-laboratorios-agropecuarios/labcal)> Acesso em: 14/11/2022.

- [31] PRADELA, L. A. **Avaliação das condições de precipitação do azul da Prússia sobre pó de grafite visando o desenvolvimento de eletrodos de pasta de carbono para a quantificação de nitrito**. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2016.
- [32] KAMYABI, M. A.; AGHAJANLOO, F. Electrocatalytic Oxidation and Determination of Nitrite on Carbon paste Electrode Modified With Oxovanadium(IV)-4-methyl Salophen. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 614, p. 157-165, 2008.
- [33] OJANI, R.; RAOOF, J.; NOROUZI, B. Cu(II)Hexacyanoferrate(III) Modified Carbon Paste Electrode; Application for Electrocatalytic Detection of Nitrite. *Electroanalysis*, n. 20, v. 18, p. 1996-2002, 2008.
- [34] SILVEIRA, G.; MORAIS, A.; VILLIS, P. C. M.; MARONEZE, C. M.; GUSHIKEM, Y.; LUCHO, A. M. S.; PISSETTI, F. L. Electrooxidation of Nitrite on a Silica-Cerium Mixed Carbon Paste Electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 369, p. 302-308, 2012.
- [35] AFKHAMI, A.; SOLTANI-FELEHGARI, F.; MADRAKIAN, T.; GHAEDI, H. Surface Decoration of Multi-walled Carbon Nanotubes Modified Carbon Paste Electrode With Gold Nanoparticles for Electro-oxidation and Sensitive Determination of Nitrite. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 51, p. 379-385, 2014.
- [36] YILDIZ, G.; OZTEKIN, N.; ORBAY, A.; SENKAL, FILIZ. Voltammetric Determination of Nitrite in Meat Products Using Polyvinylimidazole Modified Carbon Paste Electrode. **Food Chemistry**, v. 152, 245-250, 2014.
- [37] MENART, E.; JOVANOVSKI, V.; HOCEVAR, S. B. Silver Particle-decorated Carbon Paste Electrode Based on Ionic Liquid for Improved Determination of Nitrite. **Electrochemistry Communications**, v. 52, p. 45-48, 2015.
- [38] TERBOUCHE, A.; LAMECHE, S.; TERBOUCHE, C. A.; GUERNICHE, D.; LERARI, D.; BACHARI, K.; HAUCHARD, D. A New Electrochemical Sensor Based on Carbon Paste Electrode/Ru(III) Complex for Determination of Nitrite: Electrochemical Impedance and Cyclic Voltammetry Measurements. **Measurement**, v. 92, p. 524-533, 2016.
- [39] IDRIS, A.; SALEH, T.; MURAZA, O.; SANHOOB, M.; AZIZ. M.; AL-BETAR, A. Synthesis of Phosphate-modified Zeolite as a Modifier in Carbon Paste Electrode for Nitrite Electrochemical detection. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, p. 3283-3293, 2019.
- [40] SOUZA, C. M. L.; SANTOS, T. A.; PRADO, C. A.; LIMA, B. A. V.; CORRÊA, R. S.; BATISTA, A. A.; OTUBO, L.; ELLENA, J.; UENO, L. T.; DINELLI, L. R.; BOGADO, A. L. Influence of Gold Nanoparticles Applied to Catalytic Hydrogenation of Acetophenone With Cationic Complexes Containing Ruthenium. **Royal Society of Chemistry**, v. 6, p. 53130-53139, 2016.

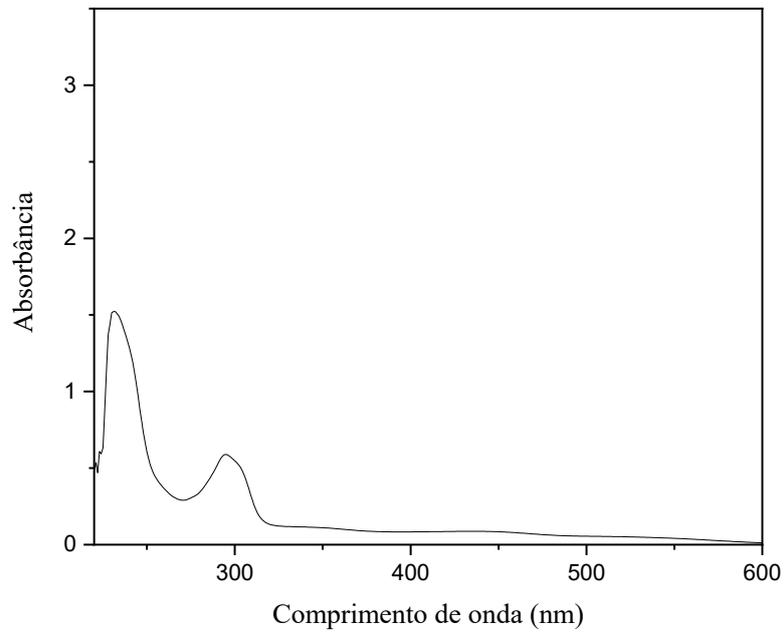
- [41] LIMA, B. A. V. **Estudo Teórico das Propriedades de Complexos de Rutênio Contendo Ligantes Bifosfina, Mercaptoligantes, Picolinato e Benzonitrila**. Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.
- [42] SANTIAGO, M. O. **Síntese, caracterização e estudos cinéticos da isomerização de compostos de Ru(II) contendo ligantes (X-bipy) (X=-H, -NO<sub>2</sub>, -Me, -COOH, -SMe, O=SMe, -Cl, -OMe)**. Tese Doutorado, Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.
- [43] OLIVEIRA, K. M. **Complexos de Rutênio Contendo Lapachol e Lausona: Síntese, Caracterização e suas Propriedades Quimioterapêuticas**. Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.
- [44] VAN BENSCHOTEN, J. J.; LEWIS, J. Y.; HEINEMAN, W. R.; ROSTON, D. A.; KISSINGER, P. T. Cyclic voltammetry experimente. **Journal of Chemical Education**, p. 772, 1983.
- [45] ARAUJO, M. P.; FIGUEIREDO, A. T.; BOGADO, A. L.; POELHSITZ, G. V.; ELLENA, J.; CASTELLANO, E. E.; DONNICI, C. L.; COMASSETO, J. V.; BATISTA, A. A. Ruthenium Phosphine/Diimine Complexes: Syntheses, Characterization, Reactivity with Carbon Monoxide, and Catalytic Hydrogenation of ketones. **Organometallics**, v. 24, p. 6159-6168, 2005.
- [46] PIELA, B.; WRONA, K. PIOTR. Oxidation of Nitrite on the Solid Electrodes. Parte I. Determination of the Reaction Mechanism on the Pure Electrode Surface. **J. Electrochem. Soc.** v. 149, p. E55-E63, 2002.
- [47] PIELA, B.; PIOTR, P.; WRONA, K. PIOTR. Oxidation of Nitrite on the Solid Electrodes. Parte II. Determination of the Reaction Mechanism on the Pure Electrode Surface Covered by the Oxide Layer. **J. Electrochem. Soc.** v. 149, p. E357-E366, 2002.
- [48] Instituto Nacional de Metrologia, Normatização e Qualidade Industrial (INMETRO); **Orientações Sobre Validação e Métodos de Ensaio Químicos**, DOQ-CGCRE-008, 2003
- [49] BALASUBRAMANIAN, P.; SETTU, R.; CHEN, S.; CHEN, T.; SHARMILA. A new electrochemical sensor for highly sensitive and selective detection of nitrite in food samples based on sonochemical synthesized Calcium Ferrite (CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) clusters modified screen printed carbon electrode. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 524, p. 417-426, 2018.
- [50] AGOSTINHO, S. M. L.; VILAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 24, p. 813-817, 2004.
- [51] BARD, A. J.; FALKNER, L. R. **Electrochemical Methods Fundamentals and Applications**. 2ª Edição. New York. **John Wiley & Sons**, p. 833, 2001.
- [52] MABOOT, G. A. **Journal of Chemical Education**, v. 60, p. 697-706, 1983.
- [53] JARDIM, I. C. S. F.: et al.; Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. **Química Nova**. v. 27, p. 771-780, 2004.
- [54] SANTOS, A. J. **Desenvolvimento de metodologias para determinação de nitrito em produtos cárneos utilizando análise por injeção em fluxo e detecção espectrofotométrica**. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia - UESB, 2019.

## **7. APÊNDICE**

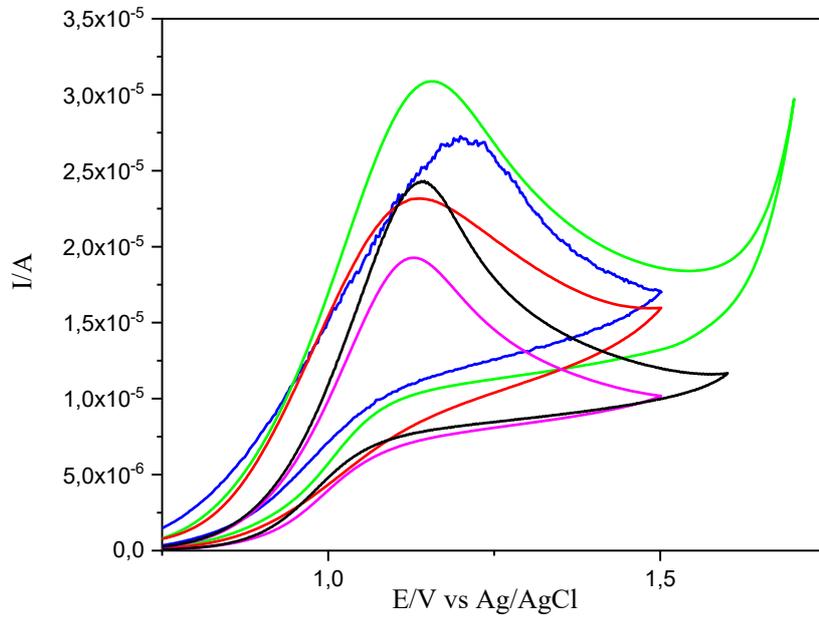
**Figura A1:** Espectro de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível para o complexo Dppp.



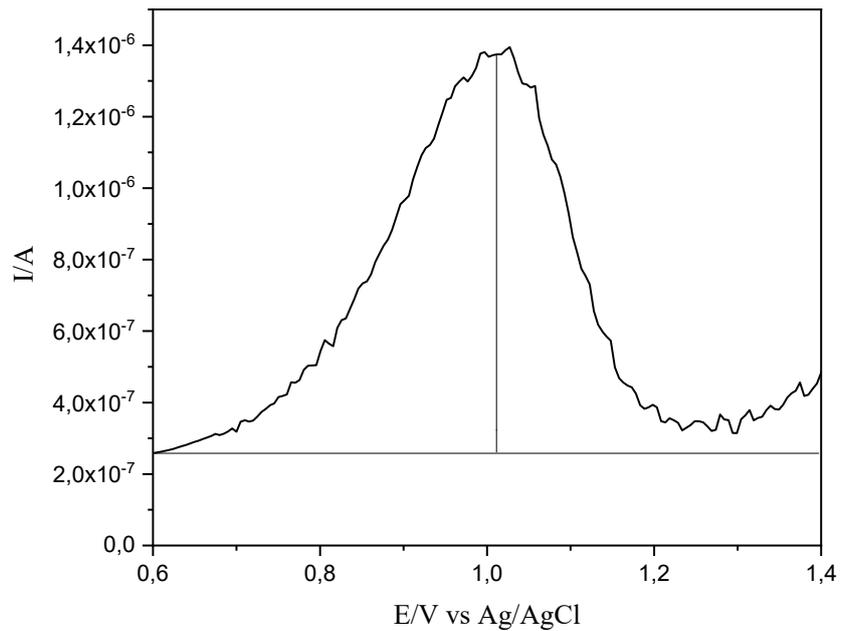
**Figura A2:** Espectro de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível para o complexo Dppe.



**Figura A3:** Voltamogramas cíclicos registrado em tampão acetado  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  a uma concentração de  $1,3 \times 10^{-3}$  da solução estoque de nitrito para o eletrodo; PC (■); Dppb (■); Dppe (■); Dppp (■) e bNC (■).



**Figura A4:** Voltamograma de pulso diferencial com linha de base corrigida para o complexo Dppb.



**Figura A5:** Voltamograma de onda quadrada com linha de base corrigida para o complexo Dppb.

