

**UNIVERSIDADE FEDERAL DOS VALES DO JEQUITINHONHA E MUCURI**  
**Programa de Pós-Graduação em Química**

**Thaís Machado Lima**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA  
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CÁDMIO E CHUMBO UTILIZANDO  
ELETRODOS DE GRAFITE MODIFICADOS COM O ÁCIDO *P*-CUMÁRICO**

**Diamantina – MG**

**2021**

**Thaís Machado Lima**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA  
DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CÁDMIO E CHUMBO UTILIZANDO  
ELETRODOS DE GRAFITE MODIFICADOS COM O ÁCIDO *P*-CUMÁRICO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, como requisito para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Franco Ferreira

**Diamantina – MG**

**2021**

Catálogo na fonte – Sisbi/UFVJM

M149d Machado Lima, Thaís

2021        Desenvolvimento de um sensor eletroquímico para determinação simultânea de cádmio e chumbo utilizando eletrodos de grafite modificados com o ácido p-cumárico [manuscrito] / Thaís Machado Lima. -- Diamantina, 2021.

72 p. : il.

Orientador: Prof. Lucas Franco Ferreira.

Dissertação (Mestrado em Química) -- Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri, Programa de Pós-Graduação em Química, Diamantina, 2021.

1. Detecção eletroquímica. 2. Cádmio. 3. Metais pesados. 4. Chumbo. 5. Filmes poliméricos. I. Ferreira, Lucas Franco . II. Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. III. Título.

**Thaís Machado Lima**

**DESENVOLVIMENTO DE UM SENSOR ELETROQUÍMICO PARA DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DE CÁDMIO E CHUMBO UTILIZANDO ELETRODOS DE GRAFITE MODIFICADOS COM O ÁCIDO *p*-CUMÁRICO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Franco Ferreira

Data da aprovação: 19/03/2021

PROF. DR. LUCAS FRANCO FERREIRA

Presidente/Orientador - UFVJM

PROFA. DRA. DÉBORA VILELA FRANCO

Membro Interno - UFVJM

PROFA. DRA. DJENAINÉ DE SOUZA

Membro Externo - UFU

**Diamantina-MG**

**2021**



Documento assinado eletronicamente por **Lucas Franco Ferreira, Docente**, em 19/03/2021, às 17:49, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Débora Vilela Franco, Docente**, em 19/03/2021, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **DJENAINÉ DE SOUZA, Usuário Externo**, em 19/03/2021, às 17:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site [https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador\\_externo.php?acao=documento\\_conferir&id\\_orgao\\_acesso\\_externo=0](https://sei.ufvjm.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0), informando o código verificador **0300816** e o código CRC **2B47239D**.

*Dedico este trabalho aos meus pais Ednilson e Nilza, meus avós Ataíde, Zélia e Etelvina,  
meu namorado João Pedro e meus irmãos Débora, Théo e Catarina.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus, primeiramente, pela oportunidade de realizar este trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Lucas Franco Ferreira, pela solicitude, parceria e ensinamentos durante a elaboração deste trabalho.

Aos integrantes do Grupo de Eletroquímica e Nanotecnologia Aplicada (GENAp) pela cumplicidade, em especial, a Priscila, que sempre esteve presente e a postos para o que fosse preciso, dentro e fora do laboratório e ao Paulo, por me ajudar a dar os primeiros passos dentro do laboratório.

Aos meus pais, meus irmãos e minha tia/madrinha Amparo, pelo apoio e incentivo, mesmo que distantes; à minha tia Eliana, minhas primas Anne, Cecília e Luiza e ao meu namorado João Pedro por serem meu refúgio em Diamantina.

À minha Vó Vina por ser sempre minha mentora.

À UFVJM pela oportunidade de realizar este trabalho e pelos anos de formação profissional, e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“[...] Disciplina é liberdade, compaixão é fortaleza, ter bondade é ter coragem [...]” (LEGIÃO URBANA, 1989).*

## RESUMO

Apesar da toxicidade, muitos metais se tornaram essenciais para a manutenção da sociedade moderna, dentre eles o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd), que são considerados dois dos metais mais tóxicos. A identificação desses metais pode ser realizada empregando-se técnicas eletroquímicas que apresentam diversas vantagens, tais como: baixo custo da instrumentação, portabilidade, seletividade e alta sensibilidade. A eficiência da técnica eletroquímica é relacionada ao tipo de material empregado na preparação do eletrodo de trabalho. A modificação desse eletrodo é uma forma de controlar as propriedades químicas e físicas da interface eletrodo-solução. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi desenvolver um sensor eletroquímico para a determinação simultânea dos íons chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) em soluções aquosas, utilizando eletrodos de grafite (EG) modificados eletroquimicamente com filmes poliméricos. Para isto, foram avaliados os monômeros: ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido *p*-hidroxifenilacético e o ácido *p*-cumárico, em que o ácido *p*-cumárico apresentou as melhores respostas eletroquímicas para a detecção dos metais. A eletropolimerização foi realizada empregando-se a técnica de voltametria cíclica (VC), em que as condições experimentais e voltamétricas foram otimizadas para a melhor detecção dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , as quais envolveram a eletropolimerização do ácido *p*-cumárico em meio básico (NaOH 0,1 M), contendo 2,5 mM do composto e utilizando 25 ciclos sucessivos de potencial a 50 mV/s, na faixa de varredura de potencial de -0,25 a +0,8 V vs. Ag/AgCl. A detecção eletroquímica foi realizada empregando-se etapa de eletrodeposição dos íons metálicos seguida por redissolução anódica por voltametria de onda quadrada, utilizando-se os seguintes parâmetros otimizados: potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) de -1,6 V durante 125 s, incremento de varredura de potencial de 2 mV, amplitude de pulso de potencial de 80 mV, frequência de aplicação de pulso de potencial de  $5 \text{ s}^{-1}$  e varredura de potencial de -0,9 a -0,3 V. O sensor apresentou uma resposta linear para o  $\text{Pb}^{2+}$  na faixa de 0,2 a 4,6  $\mu\text{mol/L}$  (42 a 962  $\mu\text{g/L}$ ) com um limite de detecção (LOD) de 0,058  $\mu\text{mol/L}$  (12  $\mu\text{g/L}$ ) e um limite de quantificação (LOQ) de 0,19  $\mu\text{mol/L}$  (40  $\mu\text{g/L}$ ). Para o  $\text{Cd}^{2+}$ , obteve-se uma resposta linear na faixa de 1,4 a 8,6  $\mu\text{mol/L}$  (156 a 962  $\mu\text{g/L}$ ) com LOD de 0,16  $\mu\text{mol/L}$  (18  $\mu\text{g/L}$ ) e LOQ de 0,52  $\mu\text{mol/L}$  (59  $\mu\text{g/L}$ ). Um desvio padrão relativo (DPR) de 1,92% para o  $\text{Cd}^{2+}$  e 1,56% para o  $\text{Pb}^{2+}$  foi obtido para os estudos de repetibilidade ( $n=10$ ). Análises de reprodutibilidade ( $n = 6$ ) apresentaram um DPR de 7,4% e 5,3% para o  $\text{Cd}^{2+}$  e o  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente. O sensor manteve 85% de sua atividade quando armazenado por um período de 3 meses a 4 °C. Medidas de adição e recuperação apresentaram valores aproximados de 118% para o chumbo e de 112% para o cádmio. Diante dos resultados, os EG modificados com filmes poliméricos de poli(ácido *p*-cumárico) mostraram promissores na detecção simultânea de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , apresentando limites de quantificação e detecção na ordem de  $\mu\text{g/L}$ , o que sugere potencial de aplicação, por exemplo, em amostras de efluentes e cosméticos com margem de segurança, com base nos limites de concentração estabelecidos pela legislação brasileira, que são, para o  $\text{Pb}^{2+}$ : 97  $\mu\text{mol/L}$  (20 mg/L) em cosméticos e 2,4  $\mu\text{mol/L}$  (500  $\mu\text{g/L}$ ) em efluentes; e para o  $\text{Cd}^{2+}$ : 890  $\mu\text{mol/L}$  (100 mg/L) em cosméticos e 1,8  $\mu\text{mol/L}$  (200  $\mu\text{g/L}$ ) em efluentes.

**Palavras-chaves:** Detecção eletroquímica; Metais pesados; Chumbo; Cádmio; Filmes poliméricos; Ácido *p*-cumárico.



## ABSTRACT

Many metals have become essential for the maintenance of modern society despite their toxicity, including lead (Pb) and cadmium (Cd), which are considered two of the most toxic metals. The identification of these metals can be performed using electrochemical techniques that have several advantages, such as low cost of instrumentation, portability, selectivity, and high sensitivity. The efficiency of the electrochemical technique is related to the type of material used in the preparation of the working electrode. The modification of this electrode is a way to control chemical and physical properties of the electrode-solution interaction. In this context, the objective of this work was to develop an electrochemical sensor for simultaneous determination of lead (Pb<sup>2+</sup>) and cadmium (Cd<sup>2+</sup>) ions in aqueous solutions, using graphite electrodes (GE) modified electrochemically with polymeric films. For this purpose, it was used the following monomers: *p*-hydroxybenzoic acid, *p*-hydroxyphenylacetic acid, and *p*-coumaric acid. The later presented the better electrochemical responses for the detection of metals. Electropolymerization was performed by cyclic voltammetry (CV) and the conditions were optimized for best detection of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions: the electropolymerization of *p*-coumaric acid (PCA) in basic medium (NaOH 0.1 M), in a solution containing 2.5 mM of the PCA, and 25 consecutive cycles at 50 mV/s in the potential range of -0.25 to +0.8 V vs. Ag/AgCl. The modified electrodes showed smaller interference in the electrochemical redox process of the ferrocyanide/ferricyanide potassium pair, indicating an electrodeposition of a material with low resistivity. Electrochemical detection was carried out by anodic stripping-square wave voltammetry using the following optimized parameters: deposition potential ( $E_{\text{dep}}$ ) = -1.6 V (125 s), step 2 mV, amplitude 80 mV, frequency 5 s<sup>-1</sup>, and potential range of -0.9 to 0.3 V. The sensor showed a linear range for Pb<sup>2+</sup> of 0.2 to 4.6 μmol/L (42 to 962 μg/L) with a limit of detection (LOD) of 0.058 μmol/L (12 μg/L), and a limit of quantification (LOQ) of 0.19 μmol/L (40 μg/L). For Cd<sup>2+</sup> a linear range was obtained of 1.4 to 8.6 μmol/L (156 to 962 μg/L) with a LOD of 0.16 μmol/L (18 μg/L), and LOQ of 0,52 μmol/L (59 μg/L). For repeatability studies (n=10), the PCA/GE showed a relative standard deviation (RSD) for  $I_{\text{pa}}$  of 1.92% for Cd<sup>2+</sup> and 1.56% for Pb<sup>2+</sup>. The inter-day reproducibility analysis showed RSD values of 7.4% and 5.3% for Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup>, respectively (n = 6). A loss of response was detected after storage (3 months at 4 °C), where the sensor retained approximately 85% of initial response for Cd<sup>2+</sup> and 92% for Pb<sup>2+</sup>. Recovery measures were obtained in the order of 118% for lead and 112% for cadmium. Thus, the GE modified with polymeric films of poly (*p*-coumaric acid) showed promise in the simultaneous determination of Pb<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup>, with limits of quantification and detection in the order of μg / L, which suggests potential application, for example, in effluent and cosmetic samples with a safety margin based on permitted levels of these metals by Brazilian legislation: 97 μmol/L (20 mg/L) in cosmetics, and 2,4 μmol/L (500 μg/L) in effluents for Pb<sup>2+</sup>, and 890 μmol/L (100 mg/L) in cosmetics, and 1,8 μmol/L (200 μg/L) in effluents for Cd<sup>2+</sup>.

**Keywords:** Electrochemical detection; Heavy metals; Lead; Cadmium; Polymer films; *p*-coumaric acid.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Estruturas químicas dos monômeros: (A) ácido *p*-hidroxibenzóico, (B) ácido *p*-hidroxifenilacético e (C) ácido *p*-cumárico, utilizados para a modificação da superfície dos eletrodos de grafite. .... 21
- Figura 2:** Mecanismo proposto para a eletropolimerização do ácido *p*-hidroxibenzóico, ácido *p*-aminobenzoico, ácido *p*-aminobenzamida e ácido *p*-hidroxibenzamida. .... 22
- Figura 3:** Mecanismo proposto para a eletropolimerização do ácido *p*-hidroxifenilacético. ... 23
- Figura 4:** Mecanismo proposto para a eletropolimerização do ácido *p*-cumárico..... 24
- Figura 5:** (A) Sinal de excitação aplicado na voltametria cíclica e (B) Voltamograma cíclico gerando em função da aplicação da rampa de potencial. .... 27
- Figura 6:** Esquema ilustrativo da voltametria de redissolução anódica, aplicada na determinação dos íons chumbo e cádmio, constituído das etapas de deposição e redissolução. .... 30
- Figura 8:** Etapas realizadas para a construção dos eletrodos de trabalho..... 34
- Figura 9:** Voltamogramas cíclicos do EG após tratamento eletroquímico em solução: (A) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50 M, de 0,0 V a 1,4 V,  $\nu = 50$  mV/s e (B) K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 5,0 mM contendo KCl 0,10 M, de -0,25 V a 0,6 V,  $\nu = 50$  mV/s..... 38
- Figura 10:** VCs obtidos para a modificação dos EGs utilizando solução 2,50 mM dos monômeros: (A) APHBZ (0,0 V a 1,5 V); (B) APHFA (0,0 V a 1,25 V) e (C) APC (0,0 a 1,25 V). Eletrólito suporte: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50 M. a 25 ciclos de potencial.  $\nu = 50$  mV/s. .... 40
- Figura 11:** VCs obtidos para a modificação dos EGs utilizando solução 2,50 mM do: (A) APHBZ; (B) APHFA e (C) APC. Eletrólito suporte: NaOH 0,10 M. Faixa de potencial: -0,25 V a +0,8 V. 25 ciclos de potencial.  $\nu = 50$  mV/s..... 42
- Figura 12:** VOQRA obtidos para o: (—) EG; (—) poli(APHBZ)/EG; (—) poli(APHFA)/EG e (—) poli(APC)/EG modificados em: (A) meio ácido e (B) meio básico. Eletrólito: tampão acetato 0,1 M pH 4,50 contendo 200  $\mu$ g/L dos íons Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>. E<sub>dep</sub> = -1,6 V (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV e frequência = 5 s<sup>-1</sup>. As linhas pontilhadas mostram os VOQRA do eletrólito..... 43
- Figura 13:** Estruturas químicas do ácido *p*-cumárico em função dos seus valores de pKa..... 45
- Figura 14:** (A) VCs obtidos em solução de K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 5,0 mM contendo KCl 0,10 M adquiridos para: (—) EG; e para (—) poli(APC)/EG.  $\nu = 50$  mv/s. As linhas pontilhadas representam os VCs obtidos somente em solução de KCl 0,10 M. (B) Diagramas de Nyquist obtidos para: (●) EG e (●) poli(APC)/EG em solução K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> 5,0 mM contendo

KCl 0,10 M. $E_{ap} = OCP$ . Amplitude: 10 mV. Frequência: 100 kHz a 10 mHz. As linhas sólidas representam a simulação dos dados através do circuito equivalente proposto.....	46
<b>Figura 15:</b> (A) Variação do $E_{pa}$ do ácido <i>p</i> -cumárico em função do pH da solução. (B e C) VCs obtidos para o EG em função do pH da solução de APC 2,5 mM. ....	49
<b>Figura 16:</b> Mecanismo proposto para a formação do poli(ácido <i>p</i> -cumárico). ....	51
<b>Figura 17:</b> (—) VPDRA e (—) VOQRA obtidos após otimização dos parâmetros de cada técnica, utilizando poli(APC)/EG em solução de tampão acetato 0,1 M (pH 4,50) contendo 10 mg/L de ambos os metais na faixa de potencial de -0,9 a -0,3V. VDPRA: $E_{dep} = -1,6$ V (100 s), step = 5 mV, amplitude: 50 mV, modulação = 0,007 s, intervalo de tempo = 0,25 s. VOQRA: $E_{dep} = -1,6$ V (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV, frequência = $5 s^{-1}$ . ....	53
<b>Figura 18:</b> VCs obtidos em solução de $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ 5,0 mM contendo KCl 0,10 M para: (—) EG e poli(APC)/EG preparado em solução monomérica: (—) 0,000025 M; (—) 0,00025 M; (—) 0,0025 M e (—) 0,025 M. $v = 50$ mV/s.....	54
<b>Figura 19:</b> Valores de corrente em função da concentração do agente modificador dos EG obtidos para a detecção dos íons (■) $Cd^{2+}$ e (■) $Pb^{2+}$ . Inserido: VOQRA dos poli(APC)/EG modificados em diferentes concentrações de APC, sendo: (—) 0,000025 M; (—) 0,00025 M; (—) 0,0025 M e (—) 0,025 M, obtidos em tampão acetato 0,1 M (pH 4,50) contendo 200 $\mu$ g/L de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ . $E_{dep} = -1,6$ V (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV, frequência = $5 s^{-1}$ ....	55
<b>Figura 20:</b> VCs obtidos em solução de $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ 5,0 mM contendo KCl 0,10 M para: (---) EG e poli(APC)/EG modificados com: (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75 e (—) 100 ciclos de potencial. $v = 50$ mV/s.....	56
<b>Figura 21:</b> Valores de corrente em função do número de ciclos de potencial utilizados na modificação dos EG obtidos para a detecção dos íons (■) $Cd^{2+}$ e (■) $Pb^{2+}$ . Inserido: VOQRA dos poli(APC)/EG modificados com: (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75 e (—) 100 ciclos de potencial, obtidos em tampão acetato 0,1 M (pH 4,50) contendo 200 $\mu$ g/L de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ . $E_{dep} = -1,6$ V (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV, frequência = $5 s^{-1}$ .....	57
<b>Figura 22:</b> VCs obtidos em solução de $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$ 5,0 mM contendo KCl 0,10 M para: (---) EG e poli(APC)/EG modificados com: (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75 e (—) 100 mV/s. ....	59
<b>Figura 23:</b> Valores de corrente em função do número da velocidade de varredura utilizado na modificação dos EG obtidos para a detecção dos íons (■) $Cd^{2+}$ e (■) $Pb^{2+}$ . Inserido: VOQRA dos poli(APC)/EG modificados a: (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75 e (—) 100 mV/s, obtidos em tampão acetato 0,1 M (pH 4,50) contendo 200 $\mu$ g/L de $Cd^{2+}$ e $Pb^{2+}$ . $E_{dep} = -1,6$ V (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV, frequência = $5 s^{-1}$ . ....	59

**Figura 24:** Variação da corrente de pico anódica para a detecção de 1 mg/L de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> por voltametria de redissolução anódica com onda quadrada, utilizando poli(APC)/EG. Sendo: (●) Pb<sup>2+</sup> e (■) Cd<sup>2+</sup> ..... 60

**Figura 25:** Curvas de calibração obtidas para: (A) Pb<sup>2+</sup>; (B) Cd<sup>2+</sup> e (C) Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup> presentes na mesma solução. VOQRA obtidos em tampão acetato 0,1 M (pH 4,50). E<sub>dep</sub> = -1,6 V (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV, frequência = 5 s<sup>-1</sup>. Onde: (■) Pb<sup>2+</sup> e (●) Cd<sup>2+</sup> ..... 61

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Listagem dos reagentes utilizados com o grau de pureza e procedência.....	33
<b>Tabela 2:</b> Parâmetros obtidos a partir dos resultados de simulação de EIE para o EG e poli(APC)/EG. ....	47
<b>Tabela 3:</b> Parâmetros otimizados na VPDRA e VOQRA aplicados na detecção de chumbo e cádmio, utilizando a faixa de varredura de potencial de -0,9 a -0,3V.....	52
<b>Tabela 4:</b> Limites de quantificação e detecção obtidos para o $Pb^{2+}$ e o $Cd^{2+}$ utilizando-se a VOQRA e os poli(APC)/EG.....	63
<b>Tabela 5:</b> Comparação do sensor desenvolvido com outros sensores eletroquímicos reportados na literatura para a detecção de $Pb^{2+}$ na presença do $Cd^{2+}$ .....	64
<b>Tabela 6:</b> Medidas dos resultados de recuperação para os íons chumbo e cádmio em amostras de água fortificadas (n=3).....	64

## LISTA DE ABREVIATURAS

APC	Ácido p-cumárico
APHBZ	Ácido p-hidroxibenzóico
APHFA	Ácido p-hidroxifenilacético
CDL	Capacitância da dupla camada elétrica
EG	Eletrodo de grafite
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica
$E_{dep}$	Potencial de deposição
$E_p$	Potencial de pico
$E_{pa}$	Potencial de pico anódico
$E_{pc}$	Potencial de pico catódico
$E_R$	Eletrodo de referência
$E_T$	Eletrodo de trabalho
FP	Filme polimérico
FP/EG	Eletrodos de grafite modificados com filmes poliméricos
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier-transform infrared spectroscopy</i>
$I_p$	Corrente de pico
$I_{pa}$	Corrente de pico anódica
$I_{pc}$	Corrente de pico catódica
ITO	Eletrodo de vidro recoberto com um filme de índio dopado com estanho, do inglês: <i>Indium tin oxide</i>
LOD	Limite de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
OCP	Potencial de circuito aberto, do inglês <i>Open circuit potential</i>
poli(APC)/EG	Eletrodos de grafite modificados com filmes poliméricos derivados do ácido p-cumárico
poli(APHBZ)/EG	Eletrodos de grafite modificados com filmes poliméricos derivados do ácido p-hidroxibenzóico
poli(APHFA)/EG	Eletrodos de grafite modificados com filmes poliméricos derivados do ácido p-hidroxifenilacético
$R_{ct}$	Resistência à transferência de carga
$R_s$	Resistência da solução
V	Volts
VC	Voltametria cíclica
VOQ	Voltametria de onda quadrada

VOQRA	Voltametria de onda quadrada de redissolução anódica
VPD	Voltametria de pulso diferencial
VPDRA	Voltametria de pulso diferencial de redissolução anódica
VRA	Voltametria de redissolução anódica
W	Impedância de Warburg

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 – OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
2.1 – Objetivo geral .....	18
2.2 – Objetivos específicos .....	18
<b>3 – REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>19</b>
3.1 – Eletrodos de Grafite .....	19
3.2 – Polimerização eletroquímica .....	20
3.3 – Cádmio.....	24
3.4 – Chumbo.....	25
3.5 – Técnicas voltamétricas aplicadas à determinação de metais .....	26
3.5.1 – <i>Voltametria cíclica</i> .....	26
3.5.2 – <i>Voltametria de pulso diferencial</i> .....	28
3.5.3 – <i>Voltametria de Onda Quadrada</i> .....	29
3.5.4 – <i>Voltametria de redissolução anódica</i> .....	29
<b>4 – METODOLOGIA.....</b>	<b>32</b>
4.1 – Instrumentação, reagentes e soluções .....	32
4.2 – Procedimento experimental.....	33
4.2.1 – <i>Construção dos eletrodos de trabalho</i> .....	33
4.2.2 – <i>Modificação da superfície dos eletrodos de grafite</i> .....	34
4.2.3 – <i>Avaliação das propriedades eletroquímicas dos eletrodos modificados</i> .	35
4.2.4 – <i>Cálculo do número de elétrons e prótons na eletropolimerização do ácido p-cumárico</i> .....	35
4.2.5 – <i>Otimização dos parâmetros da eletropolimerização</i> .....	35
4.2.6 – <i>Otimização das técnicas de VPDRA e VOQRA para a detecção de Cd<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup></i> .....	36
4.2.7 – <i>Repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade do sensor</i> .....	36
4.2.8 – <i>Obtenção dos parâmetros analíticos do sensor</i> .....	37
4.2.9 – <i>Análises com amostras de água e medidas de adição e recuperação</i> .....	37



<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>38</b>
5.1 – Condicionamento dos eletrodos de grafite .....	38
5.2 – Modificações dos eletrodos de grafite com os filmes poliméricos em meio ácido .....	39
5.3 – Modificações dos eletrodos de grafite com os filmes poliméricos em meio básico .....	41
5.4 – Avaliação dos eletrodos modificados na detecção dos íons $Pb^{2+}$ e $Cd^{2+}$ .....	43
5.5 – Investigação das propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado com ácido p-cumárico em meio básico .....	44
5.6 – Influência do pH na oxidação do ácido p-cumárico .....	48
5.7 – Mecanismo proposto para a formação do poli(APC) .....	50
5.8 – Otimização das técnicas voltamétricas .....	52
5.9 – Otimização das condições de formação do filme polimérico .....	53
5.9.1 – Otimização da concentração do monômero .....	54
5.9.2 – Otimização do número de ciclos de potencial .....	56
5.9.3 – Otimização da velocidade de varredura .....	58
5.10 – Repetitividade, reprodutibilidade e estabilidade do sensor .....	60
5.11 – Determinação de parâmetros analíticos do sensor .....	61
5.12 – Medidas de adição e recuperação .....	64
<b>6 – PERSPECTIVAS.....</b>	<b>66</b>
<b>7 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>67</b>
<b>8 – REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Há tempos os metais são conhecidos pela humanidade, mas somente após a Revolução Industrial, iniciada na segunda metade do século XVIII, que a maioria dos elementos metálicos passou a ser utilizada em maiores proporções. Com isso, os efeitos tóxicos tornaram-se evidentes, sobretudo para trabalhadores expostos a manipulação destes metais. Além disso, também passaram a ser conhecidos os danos ambientais oriundos da exploração de minérios. Apesar disso, muitos metais se tornaram imprescindíveis à manutenção da sociedade moderna (NORDBERG *et al.*, 2007).

Embora muitos metais façam parte de importantes processos bioquímicos no organismo de seres vivos e alguns sejam essenciais, como magnésio, cálcio, zinco, selênio, enxofre, cromo, cobre, vanádio, boro, iodo, potássio e ferro, outros não são essenciais por não exercerem função no ciclo biológico e, por isso, podem ser considerados tóxicos. A toxicidade desses metais é dada quando a concentração é superior a encontrada no ambiente, que geralmente está na faixa de partes por bilhão (ppb ou  $\mu\text{g/L}$ ) ou partes por trilhão (ppt ou  $\text{ng/L}$ ) (MACEDO, 2007).

Diferente de muitas outras substâncias tóxicas, os metais não podem ser criados ou destruídos pelo homem (KLAASSEN, 2013; MORAES, 2010). Dentre aqueles considerados tóxicos, encontram-se o chumbo (Pb) e o cádmio (Cd), que, inclusive, são cumulativos no organismo, principalmente nos rins e fígado (MACEDO, 2006). O chumbo é um dos principais contaminantes ambientais devido sua ampla aplicação industrial, assim como o cádmio. Ambos metais podem ser absorvidos por via cutânea, inalação e/ou ingestão, causando diversos sintomas e vários danos ao ambiente e, conseqüentemente contaminação aos os seres humanos (CHEN *et al.*, 2015).

O chumbo é um elemento que está presente em produtos como: borracha, corantes, baterias, dentre outros. Por ser um metal tóxico, o acúmulo deste metal no organismo pode acarretar intoxicações agudas para o ser humano, afetando órgãos vitais como rins e cérebro (CHEN *et al.*, 2015).

O cádmio é um metal tóxico cujo nível no meio ambiente sofreu um aumento devido às atividades antrópicas. Embora o metal não possua função fisiológica, ele foi encontrado em mais de mil espécies de plantas e animais, tanto aquosos como terrestres, sendo uma maior concentração encontrada perto de locais de fundições e combustão de combustíveis fósseis (VLAHOVIĆ *et al.*, 2009). Para o ser humano, o acúmulo deste metal pode provocar aumento

da pressão sanguínea, lesão nos rins, destruição do tecido testicular e de células vermelhas no sangue (MANAHAN, 2001).

Neste contexto, as técnicas espectroscópicas são as mais amplamente e, usualmente utilizadas na detecção e quantificação dos metais. A Espectrometria de Absorção Atômica e a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado e Detector de Massa com, por exemplo, permitem detectar baixos níveis de metais em diferentes tipos de amostras, sendo a segunda técnica mais sensível, com determinação em níveis de  $\mu\text{g/L}$  a  $\text{ng/L}$  (FAVARON; ALEIXO, 2001). Contudo, estas são técnicas que apresentam custo elevado quando comparadas às técnicas eletroquímicas, as quais vem apresentando significativa aplicação no monitoramento e quantificação dos metais pesados.

Desta forma, uma maneira simples, prática e econômica para realizar a identificação e quantificação de metais é através do emprego das técnicas voltamétricas, as quais consistem em um grupo de técnicas eletroanalíticas que fornecem informações qualitativas e/ou quantitativas de um analito, através da medida da corrente gerada em função da aplicação de uma diferença de potencial elétrico.

Na utilização das técnicas voltamétricas, dentre os inúmeros eletrodos de trabalho que podem ser empregados, o eletrodo de grafite (EG) consiste em uma opção viável. Apesar de possuir menor condutividade, quando comparado aos metais nobres utilizados na fabricação de eletrodos (BAIO *et al.*, 2014), o EG possui um custo de aquisição inferior a outros eletrodos como platina, ouro, diamante dopado com boro, ITO (Eletrodo de vidro recoberto com um filme de índio dopado com estanho, do inglês: *Indium tin oxide*), dentre outros, bem como permite a obtenção de boa seletividade e sensibilidade na determinação e quantificação de diversos analitos de interesse clínico, ambiental e/ou industrial. Além disso, a superfície do eletrodo de grafite pode ser modificada, como uma alternativa para aumentar a especificidade e sensibilidade no monitoramento do analito de interesse. Uma proposta para realizar a modificação do EG é através da polimerização eletroquímica, também chamada de eletropolimerização, que consiste numa técnica de formação de um filme polimérico (FP) diretamente sobre a superfície do eletrodo. Entretanto, na literatura, pelo nosso conhecimento, até o momento não há registros de trabalhos que utilizam EG modificados com filmes poliméricos (FP/EG) aplicados na detecção de metais, como é proposto por esse trabalho.

Assim, considerando os diversos riscos relacionados aos metais pesados, como ingestão e exposição, presença em produtos comerciais e níveis despejados no meio ambiente, o presente trabalho propõe a determinação e quantificação dos íons chumbo ( $\text{Pb}^{2+}$ ) e cádmio ( $\text{Cd}^{2+}$ ) utilizando-se a voltametria como técnica de análise e o emprego de FP/EG.

## 2 – OBJETIVOS

### 2.1 – Objetivo geral

Desenvolver um sensor eletroquímico para a detecção dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em amostras aquosas utilizando eletrodos de grafite modificados com filmes poliméricos obtidos através da eletropolimerização de três monômeros derivados de ácidos fenólicos, a saber: ácido *p*-cumárico (APC), ácido *p*-hidroxibenzóico (APHBZ) e ácido *p*-hidroxifenilacético (APHFA).

### 2.2 – Objetivos específicos

- ✓ Eletropolimerizar os monômeros APC, APHBZ e APHFA sobre a superfície de eletrodos de grafite utilizando a voltametria cíclica (VC);
- ✓ Selecionar e otimizar dentre a Voltametria de Pulso Diferencial com Redissolução Anódica (VPDRA) e a VOQRA a técnica que apresenta maior sensibilidade para a detecção dos metais;
- ✓ Avaliar o melhor agente modificador (monômero) baseado na resposta para a detecção dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , utilizando a Voltametria de Onda Quadrada com Redissolução Anódica (VOQRA);
- ✓ Avaliar as propriedades eletroquímicas e estruturais do polímero eletrogerado;
- ✓ Determinar o número de elétrons e prótons na oxidação do monômero e propor um mecanismo para a oxidação do mesmo, assim como para a formação do filme polimérico;
- ✓ Otimizar as condições de eletropolimerização do filme polimérico como: eletrólito suporte e pH, número de ciclos de potencial, concentração do monômero e velocidade de varredura para a melhoria da sensibilidade do sensor na quantificação dos metais;
- ✓ Investigar a estabilidade operacional do sensor desenvolvido;
- ✓ Construir curvas de calibração para os metais utilizando o sensor desenvolvido e determinar o Limite de Detecção (LOD) e o Limite de Quantificação (LOQ); e
- ✓ Utilizar o sensor para a detecção dos metais em amostras aquosas fortificadas com ambos os metais em diferentes concentrações.

### 3 – REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 – Eletrodos de Grafite

O amplo intervalo de potencial com baixa corrente residual e a aplicação no estudo de substâncias orgânicas e inorgânicas nos processos de oxidação, bem como nos de redução, faz com que eletrodos a base de carbono sejam os mais largamente utilizados para diversas aplicações eletroanalíticas, tais como diagnóstico de doenças, monitoramento de poluentes ambientais, análise de fármacos, identificação de compostos ilícitos, controle de qualidade em produtos alimentícios, dentre diversas outras aplicações (CALIXTO; SANTOS; CAVALHEIRO, 2014).

Dentre os eletrodos a base de carbono, encontra-se o eletrodo de grafite, que existe tanto na forma natural, na crosta terrestre, como na forma artificial, produzidas a partir de predecessores industriais como coque de petróleo, pixe e negro de fumo. A utilização do grafite na confecção de eletrodos permite a construção de sensores com tamanhos e diâmetros diferentes e, como é possível alterar a superfície do grafite com vários modificadores diferentes, há a possibilidade de melhorar a seletividade e sensibilidade desses eletrodos em determinados processos analíticos (BAIO *et al.*, 2014).

A modificação do eletrodo de trabalho é uma forma de controlar as propriedades químicas e físicas da interface eletrodo/solução. Através da modificação, a superfície modificada adquire as características do agente modificador. No que tange os objetivos analíticos, o modificador é escolhido com base na sua capacidade de interagir quimicamente com a espécie de interesse (SOUSA; DALLAN; BERTAZZOLI, 2000).

A modificação do eletrodo de trabalho, por exemplo, utilizando agentes modificadores como os filmes poliméricos, ocorre pela formação de várias monocamadas da espécie ativa do monômero, de forma a gerar uma região de interação tridimensional (SOUSA; DALLAN; BERTAZZOLI, 2000).

A síntese de polímeros pode ser feita através de reações com seus monômeros, sendo elas anódicas ou catódicas. Mais comumente usadas, a polimerização anódica se dá através da oxidação eletroquímica do monômero em solução, de forma que o eletrodo seja recoberto pelo polímero eletrosintetizado *in situ* (SIMONET; RAULT-BERTHELOT, 1991).

### 3.2 – Polimerização eletroquímica

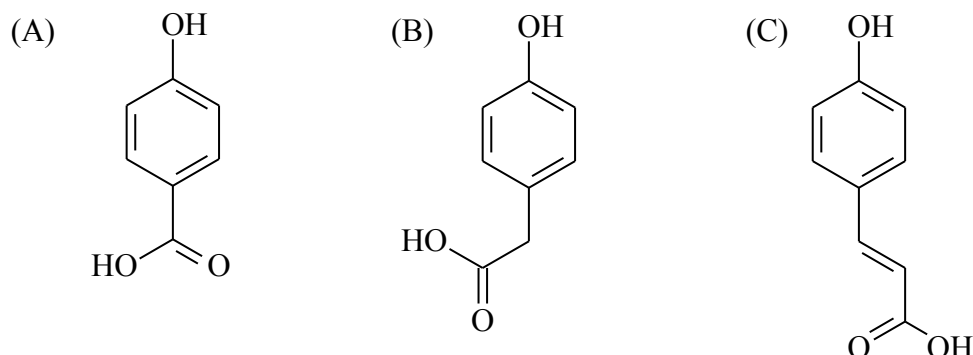
Os polímeros condutores são aqueles que possuem, em sua cadeia principal, ligações simples (ligações sigma,  $\sigma$ ) e ligações duplas (ligações pi,  $\pi$ ) alternadas e apresentam significativa condutividade elétrica. Assim, por serem mais fracas, as ligações  $\pi$  possuem elétrons com maior mobilidade e que são menos localizados que os das ligações  $\sigma$ . Considerando essa estrutura, para que haja condução elétrica, é necessário que um elétron seja removido ou adicionado através de processos de dopagem, ocasionando vacâncias. A mobilidade de um elétron para uma vacância faz com que surja uma nova vacância que poderá ser ocupada por elétrons mais próximos. Dessa forma, o movimento de elétrons em longa distância faz com que haja condução elétrica neste tipo de polímero (MEDEIROS *et al.*, 2012).

A eletropolimerização se dá na condução do monômero a um potencial superior a seu potencial de oxidação. Tal procedimento pode ser realizado utilizando-se diferentes técnicas como como voltametria cíclica, potenciostática ou ainda galvanostática. Geralmente, a eletropolimerização é realizada em uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, em solução contendo o monômero e o eletrólito (SCHUHMANN *et al.*, 1997).

Os potenciais dos monômeros eletroquimicamente polimerizáveis são, de forma relativa, baixos, sujeitos a reações de substituição eletrofílica e decaimento do potencial de oxidação ao longo das reações de acoplamento, favorecendo, assim, o crescimento da cadeia polimérica (DESHPANDE; AMALNERKAR, 1993; NAVEEN; GURUDATT; SHIM, 2017). O eletrólito suporte utilizado, juntamente com o monômero, é responsável pelo caráter condutor da solução, além de permitir a dopagem do polímero formado através da eletropolimerização (NAVEEN; GURUDATT; SHIM, 2017).

Na literatura, existem diversos estudos que utilizam a eletropolimerização com diferentes monômeros para diversas aplicações (HARSÁNYI, 1995, 2000; NAVEEN; GURUDATT; SHIM, 2017; NIRANJANA PRABHU; PRASHANTHA, 2018; PALMA-CANDO; SCHERF, 2016; STREIBL; KARMAZIN; MOOS, 2018; UMOREN; SOLOMON, 2019). E, neste contexto, o presente trabalho, com base em estudos preliminares realizados pelo grupo de pesquisa, no qual verificou-se que os FP derivados do ácido *p*-hidroxifenilacético, eletrogerados sobre EG foram promissores para a detecção de  $Pb^{2+}$ , utilizando-se polímeros molecularmente impressos, propõe um estudo inicial com três monômeros derivados de ácidos fenólicos, a saber: o ácido *p*-hidroxibenzóico (APHBZ), o ácido *p*-hidroxifenilacético (APHFA) e o ácido *p*-cumárico (APC), conforme estruturas apresentadas na Figura 1, para desenvolvimento de um sensor eletroquímico para a detecção dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ .

**Figura 1:** Estruturas químicas dos monômeros: (A) ácido *p*-hidroxibenzóico, (B) ácido *p*-hidroxifenilacético e (C) ácido *p*-cumárico, utilizados para a modificação da superfície dos eletrodos de grafite.



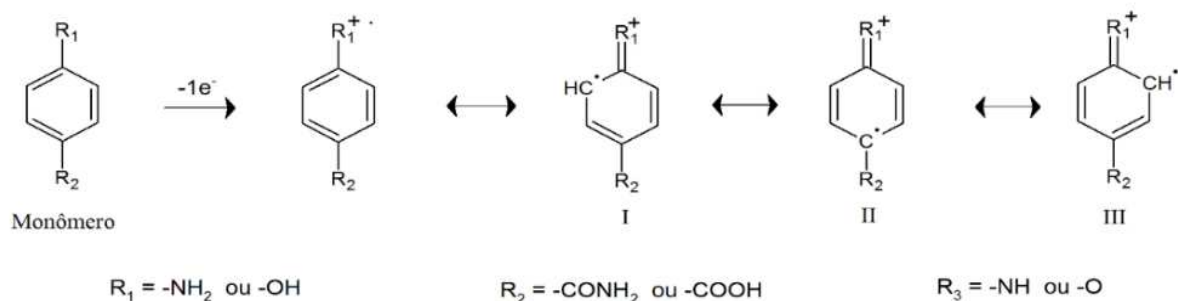
As estruturas químicas dos monômeros estudados são muito semelhantes, diferindo apenas no tamanho da cadeia carbônica. Tais estruturas contam com a presença de dois grupos funcionais principais: o grupo fenol e o grupo carboxílico, sendo o grupo fenol susceptível à oxidação eletroquímica com a respectiva formação do cátion radical (em meio ácido) e consequentemente acoplamento das espécies para a formação do FP.

Desta forma, considerando que o acoplamento das unidades monoméricas é realizado através do grupo -OH, inicializador do processo de eletropolimerização, e que a estrutura do anel benzênico é comum para todos os monômeros, o tamanho da cadeia carbônica do grupo -RCOOH pode ser preservada após a eletropolimerização, conforme estudos descritos por Santos *et al.* (2019), influenciando diretamente na sensibilidade do eletrodo na determinação dos analitos em questão. Com isso, diferentes estruturas poliméricas poderão ser geradas, havendo diferentes espaçamentos, devido ao tamanho das cadeias, entre a interface eletrodo/solução. Como a estrutura do ácido carboxílico apresenta-se predominantemente desprotonada em determinados valores de pH, a estratégia é modificar a superfície do eletrodo com um filme com características aniônicas de modo a possibilitar uma maior interação com os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em solução, aumentando-se assim a sensibilidade do sistema.

Alguns trabalhos relatam o uso desses monômeros para a modificação da superfície dos EG através da eletropolimerização. Santos *et al.* (2019), por exemplo, empregaram o ácido *p*-hidroxibenzóico, além dos ácidos *p*-aminobenzoico, *p*-aminobenzmida e *p*-hidroxibenzamida, como transdutores eletroquímicos aplicados no desenvolvimento de um imunossensor para diagnóstico da dengue e propuseram um mecanismo para a eletrogeração dos respectivos filmes poliméricos, em meio ácido, conforme mostrado na Figura 2.

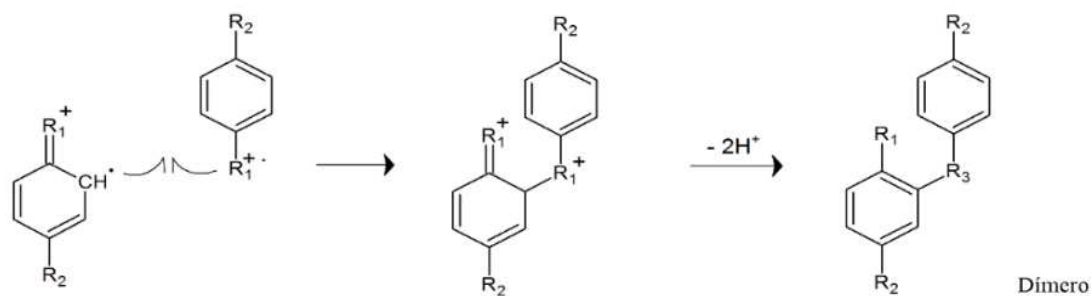
**Figura 2:** Mecanismo proposto para a eletropolimerização do ácido *p*-hidroxibenzoico, ácido *p*-aminobenzoico, ácido *p*-aminobenzamida e ácido *p*-hidroxibenzamida.

Etapa 1: Oxidação eletroquímica do monômero e estruturas de ressonância para o cátion radical

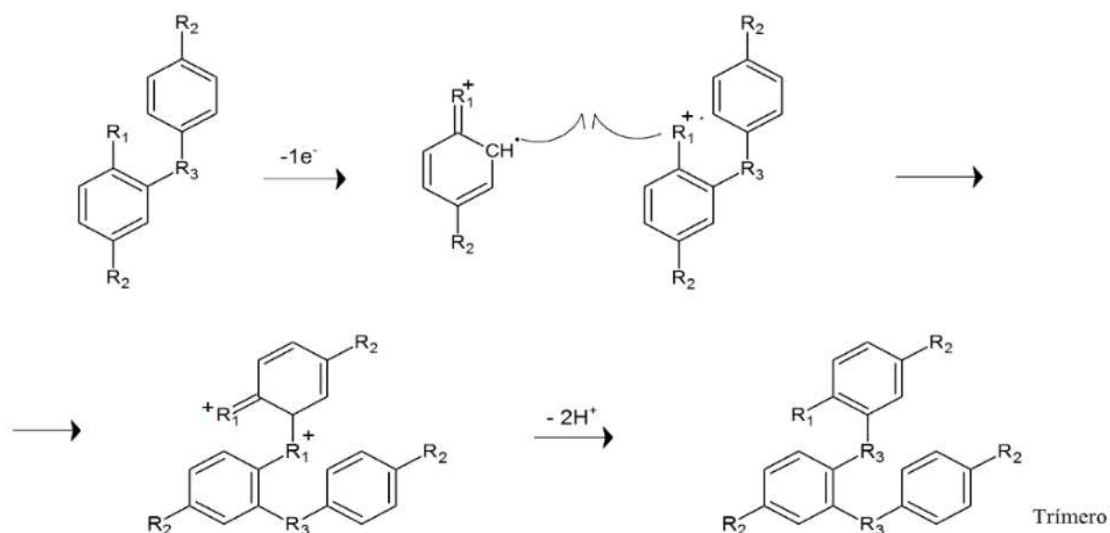


Etapa 2: Acoplamentos

Etapa 2.1: Formação de Dimeros



Etapa 2.2: Formação de Trimeros



Fonte: Santos *et al.* (2019) (Adptada).

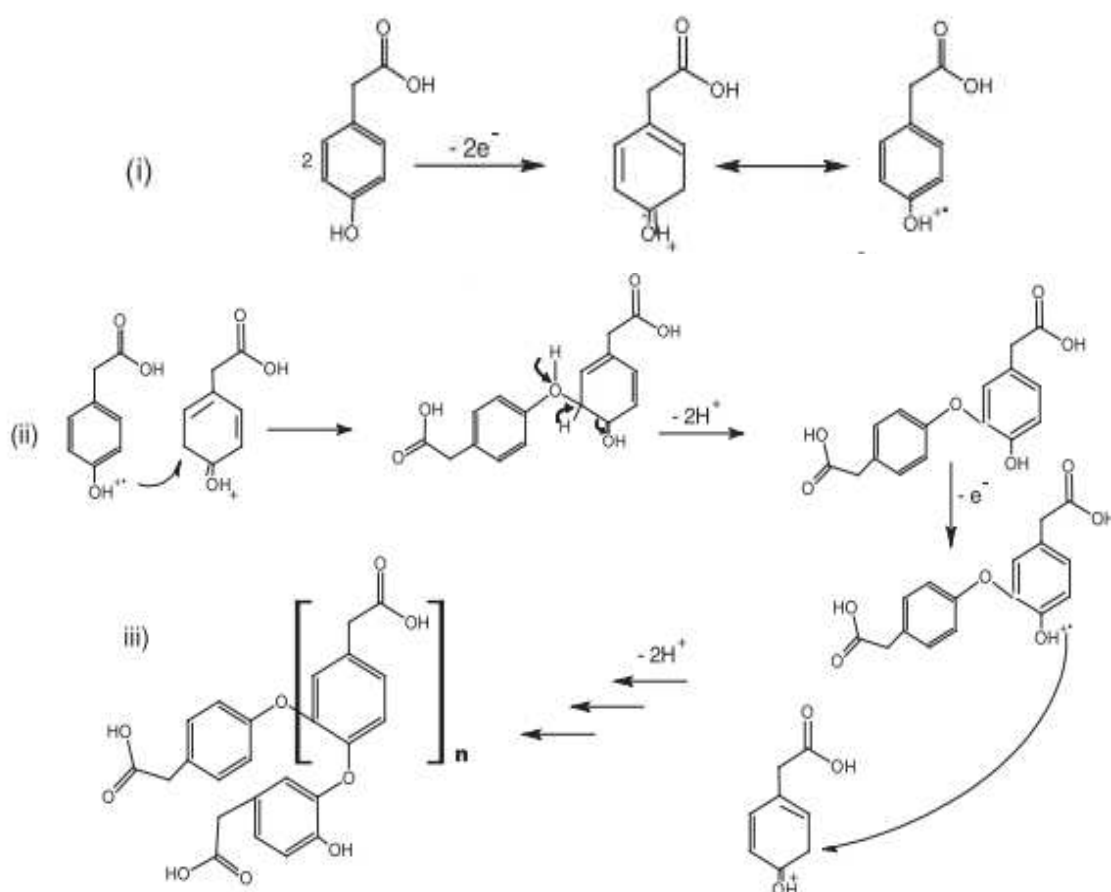
De acordo com o mecanismo proposto por Santos *et al.* (2019), a aplicação de um potencial necessário para oxidar os grupos  $-\text{OH}$  ou  $-\text{NH}_2$  faz com que o composto perca um



elétron e gere o cátion-radical, inicializador da polimerização (etapa 1), o qual se estabiliza por ressonância na molécula. Com a geração desta espécie altamente reativa e com os ciclos sucessivos de potencial realizados, inicia-se os acoplamentos para formação dos dímeros, trímeros até a formação do polímero.

De forma similar, Rodrigues *et al.* (2015) investigaram o mecanismo de eletropolimerização dos isômeros do ácido *p*-hidroxifenilacético e a Figura 3 apresenta a proposta de mecanismo para a eletropolimerização desse monômero, proposta pelos autores.

**Figura 3:** Mecanismo proposto para a eletropolimerização do ácido *p*-hidroxifenilacético.

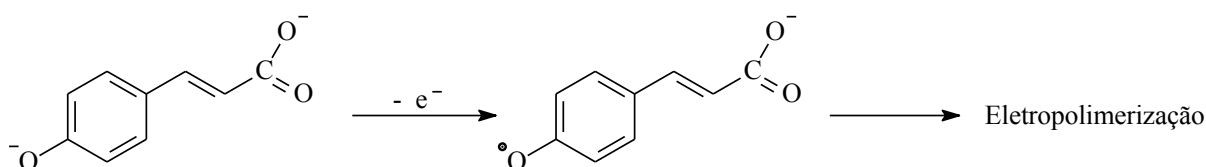


Fonte: Rodrigues *et al.* (2015) (Adaptada).

O mecanismo, também em meio ácido, propõe a oxidação do monômero de forma similar ao proposto por Santos *et al.* (2019), com a perda de um elétron, seguida da formação do cátion radical, com acoplamento pela posição *orto* do monômero, reconstituindo a aromaticidade do anel. Desta forma, podemos notar que a ramificação do grupo carboxílico não altera no processo de formação do polímero, alterando apenas a “*estrutura externa*” do mesmo.

De forma mais simples, Ziyatdinova, Kozlova e Budnikov (2018) propuseram um mecanismo para a eletropolimerização do ácido *p*-cumárico, em meio básico, com aplicação deste polímero na determinação da L-cisteína. A Figura 4 mostra o mecanismo proposto, onde o composto encontra-se na forma desprotonada e a perda de um elétron faz com que o oxigênio fenólico gere o radical, que irá iniciar a polimerização.

**Figura 4:** Mecanismo proposto para a eletropolimerização do ácido *p*-cumárico.



Fonte: (ZIYATDINOVA; KOZLOVA; BUDNIKOV, 2018) (Adaptada).

Pelo nosso conhecimento, não há estudos na literatura utilizando eletrodos de grafite modificados com filmes poliméricos derivados do APHBZ, APHFA e APC com aplicação na detecção de metais, o que nos motivou a investigar a aplicação desses filmes na identificação de íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , que são metais que podem acarretar sérios danos à saúde, bem como danos ambientais.

### 3.3 – Cádmi

Com o desenvolvimento da civilização, aumentou-se o nível de contaminação ambiental por muitos metais, sendo o cádmio um dos mais perigosos. O cádmio é um importante metal industrial usado para galvanoplastia, fabricação de estabilizantes, pigmentos, dentre outras aplicações (KALIČANIN, 2009).

Na fabricação de pigmentos, aqueles cuja base é o cádmio possuem uma maior possibilidade de cores quando comparados aos demais pigmentos inorgânicos, pois são constituídos de sulfeto de cádmio acrescidos de outros sulfetos metálicos e/ou selênio, obtendo-se as cores amarelo, laranja ou marrom. Além disso, esses pigmentos possuem alta resistência térmica (SANTOS, 2016).

O cádmio é considerado um elemento tóxico e não essencial e, por meio da inalação ou ingestão, pode ser absorvido pela pele. A inalação desse elemento pode desencadear sintomas como náuseas, fraquezas, cefaleia, enfisema pulmonar, dentre outras consequências.

Ao ser ingerido, o cádmio pode ocasionar, prevalentemente, sintomas gastrointestinais como cólicas abdominais e diarreia, além de possivelmente acarretar lesões hepáticas e renais (MACEDO, 2007).

Além disso, o cádmio é um elemento cumulativo no organismo e, devido sua proximidade química com o cálcio, o envenenamento por cádmio pode acarretar implicações como osteoporose e alteração na síntese de algumas proteínas (MACEDO, 2006).

De acordo com a Resolução N° 79/2000, de 25 de agosto de 2000, da Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), e baseando-se na Lei N°. 6360/1976, e seu Regulamento, Decreto 8.077/2013 e na Resolução ANVS 335/1999, o limite de impurezas advinda do cádmio, empregado em cosméticos utilizados na região dos olhos e boca, têm como concentração máxima de 100 mg/L (ANVISA, 2000).

Contudo, pela Resolução N° 430/2011, de 13 de maio de 2011, do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, a concentração máxima de cádmio total lançada em efluentes deve ser de 0,20 mg/L (CONAMA, 2011).

### **3.4 – Chumbo**

De forma similar ao cádmio, o chumbo é um metal de elevada toxicidade, podendo acarretar doenças cardiovasculares, hepáticas e renais (BATISTA; AUGUSTO; PEREIRA-FILHO, 2015).

O chumbo pode ser aplicado em diversas áreas da medicina e da ciência, por exemplo: proteção contra raios-X; em automóveis, como revestimento e baterias, na construção civil, como canos, soldas e lâminas, na fabricação de PVC, na fotopolimerização e sensibilizador, em fotografias, em munição e explosivos, na mineração, na chumbada de pesca e na pigmentação de tintas, corantes, esmaltes e maquiagens. Contudo, apesar da alta aplicação econômica do chumbo, sua utilização vem sendo restrita e monitorada, devido a sua alta toxicidade (WANI; ARA; USMANI, 2016).

Pela Resolução N° 79/2000 da ANVISA, e de acordo com a Lei N°. 6360/1976, o limite de impurezas provenientes do chumbo, utilizado em cosméticos empregados na região dos olhos e boca, têm como a concentração máxima 20 mg/L (ANVISA, 2000). De forma similar, a Resolução N° 430/2011 do CONAMA, estabelece o limite máximo de chumbo a ser lançado em efluentes em 0,50 mg/L (CONAMA, 2011).

Diante disto, faz-se necessário o controle e o monitoramento de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  presentes em efluentes industriais e outras fontes que possam contaminar o meio ambiente e prejudicar a saúde humana. E, neste contexto, as técnicas eletroquímicas têm ganhado um amplo espectro de aplicação.

### 3.5 – Técnicas voltamétricas aplicadas à determinação de metais

Uma forma de determinar metais tóxicos em baixas concentrações, em diversos tipos de amostras, é empregando-se técnicas eletroquímicas, especificamente as voltamétricas. Essas técnicas permitem a realização de medidas num curto intervalo de tempo, com baixo custo de instrumentação quando comparado as técnicas espectroscópicas, possibilidade de desenvolvimento de metodologia para aplicação *in loco*, alta seletividade e sensibilidade. Contudo, a eficiência da metodologia aplicada depende do tipo de eletrodo empregado nas análises, assim como suas propriedades e composição do agente modificador (SANTOS, 2016).

Dentre as principais técnicas voltamétricas utilizadas para identificação e quantificação dos metais, temos a Voltametria Cíclica (VC), a Voltametria de Pulso Diferencial (VPD) e a Voltametria de Onda Quadrada (VOQ), incluindo a associação com a voltametria de redissolução anódica ou catódica.

#### 3.5.1 – Voltametria cíclica

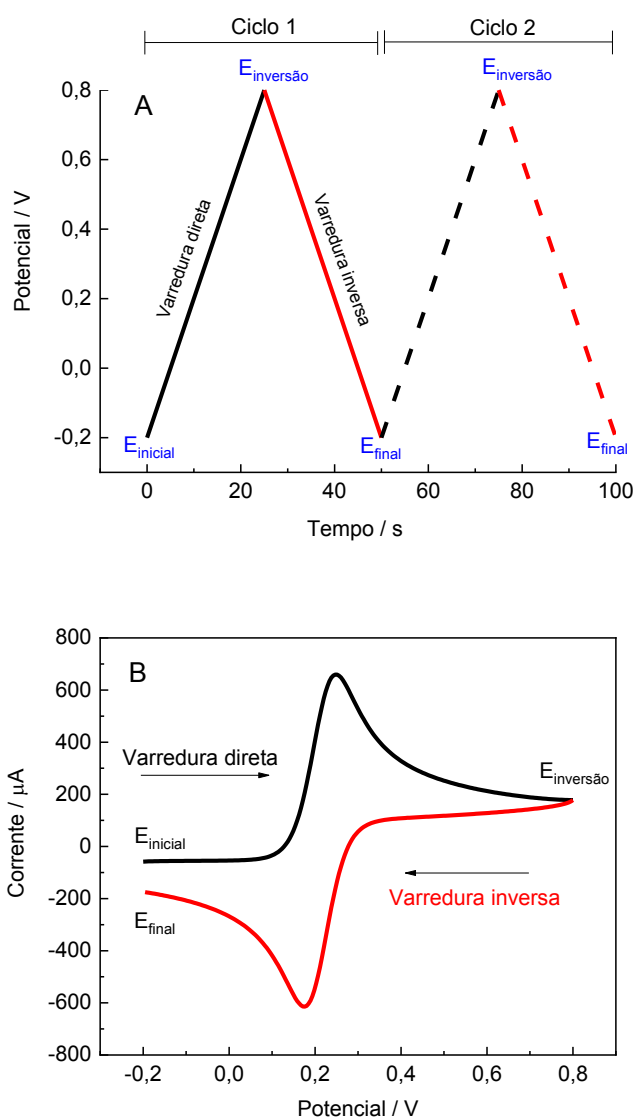
A VC é uma das técnicas eletroquímicas mais populares, capaz de fornecer informações globais a respeito dos processos provenientes das reações redox que ocorrem em um eletrodo quando uma diferença de potencial é aplicada e o sinal de corrente mensurado (FONSECA; PROENÇA; CAPELO, 2015).

Na VC, as informações podem ser tanto quantitativas quanto qualitativas. Tais informações são obtidas por meio das curvas de corrente *vs.* potencial, geradas durante a eletrólise do analito numa célula eletroquímica. A célula eletroquímica deve ser composta de, pelo menos, dois eletrodos, sendo eles o eletrodo de trabalho ( $E_T$ ) e o eletrodo de referência ( $E_R$ ). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em função do tempo, a uma velocidade de varredura constante. Assim, a corrente e o potencial resultantes são registrados de forma concomitante (ALEIXO, 2003).

Desta forma, a VC consiste em realizar a varredura de potencial no eletrodo de trabalho a uma velocidade constante (V/s), medindo-se a corrente resultante gerada. O potencial

aplicado nesses dois eletrodos ( $E_T$  e  $E_R$ ) pode ser considerado um sinal de excitação, sendo esse uma varredura de potencial linear com uma forma de onda triangular, conforme mostrado na Figura 5A. O ciclo é iniciado a partir da aplicação de um potencial inicial ( $E_i$ ), passando por um potencial de inversão ( $E_{iv}$ ), seguindo até atingir o valor do potencial final ( $E_f$ ) gerando-se, assim, o voltamograma cíclico (Fig. 5B).

**Figura 5:** (A) Sinal de excitação aplicado na voltametria cíclica e (B) Voltamograma cíclico gerado em função da aplicação da rampa de potencial.



Na Figura 5A, temos, como exemplo, que o  $E_i = -0,2$  V;  $E_{iv} = 0,8$  V e o  $E_f = -0,2$  V. Neste modelo, com o aumento do potencial inicial para regiões mais positivas, ou seja, em direção a região anódica, ocorre a oxidação das espécies eletroativas em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração do analito. Ao atingir o valor do potencial de

inversão ( $E_i$ ), a varredura é invertida, ou seja, segue em direção a região catódica, até atingir o  $E_f$ . O  $E_f$  pode ou não ter o mesmo valor do  $E_i$ , contudo, isso depende das condições de análise. (ALLEN J. BARD; FAULKNER, 2001; BRETT; BRETT, 1996).

Em resposta a perturbação recebida, ou seja, a aplicação de potencial, pode-se obter um par de picos catódicos e anódicos para as chamadas reações reversíveis e quase-reversíveis, ou um único processo para as reações irreversíveis. Os parâmetros obtidos são os potenciais de pico catódico ( $E_{pc}$ ) e anódico ( $E_{pa}$ ) e as correntes de pico anódica ( $I_{pa}$ ) e catódica ( $I_{pc}$ ), os quais são parâmetros essenciais na caracterização do processo eletródico (ALLEN J. BARD; FAULKNER, 2001; BRETT; BRETT, 1996; ELGRISHI *et al.*, 2018).

### 3.5.2 – Voltametria de pulso diferencial

As técnicas de pulso se baseiam na aplicação de pulsos de potencial, de forma que o sinal analítico possa ser medido ao final de cada pulso de potencial. Dentre essas técnicas, temos a Voltametria de Pulso Diferencial (VPD), em que, sob potencial crescente, o eletrodo de trabalho é submetido a pulsos de igual amplitude sobrepostos a uma rampa linear de potencial. A corrente é medida antes e ao final do pulso, sendo a corrente resultante a diferença entre a corrente final e a inicial, tendo como resultado um voltamograma de corrente vs. o potencial aplicado (PACHECO *et al.*, 2013).

O voltamograma de pulso diferencial consiste na relação entre as diferenças das correntes medidas e os potenciais aplicados, ocasionando a formação de um pico equivalente ao sinal do analito. O potencial de pico ( $E_p$ ) é utilizado para identificar a espécie eletroativa e a corrente de pico ( $I_p$ ) é proporcional à concentração da espécie eletroativa, possibilitando a quantificação da mesma (OLIVEIRA JR *et al.*, 2017).

Ao aplicar o pulso de potencial, instantaneamente ocorre um aumento das correntes capacitiva e faradáica, entretanto, como o decaimento da corrente faradáica ocorre de forma mais lenta que o da corrente capacitiva, a técnica busca obter aquele valor de corrente em que a diferença entre a corrente faradáica desejada e a corrente de carga interferente seja significativa. Dessa forma, fazendo a leitura da corrente ao final de um determinado tempo, pode-se minimizar os efeitos da corrente capacitiva. Conseqüentemente, o aumento da corrente faradáica, bem como a diminuição da corrente capacitiva, torna a VPD uma técnica mais sensível quando comparada àquelas com aplicação do potencial na forma não pulsada (ALEIXO, 2003).

### 3.5.3 – Voltametria de Onda Quadrada

A VOQ é uma das técnicas mais sensíveis e rápidas dentre as técnicas de pulso, permitindo obter limites de detecção comparáveis às técnicas cromatográficas e espectroscópicas (SOUZA; MACHADO; AVACA, 2003).

A VOQ consiste na superposição de uma onda quadrada a uma função rampa escalonada em degraus. O sinal na forma de escada é adicionado a uma sequência de pulsos, resultando em um sinal de excitação de onda quadrada. A resposta de corrente  $\Delta I$  é igual a corrente no potencial 1 menos a corrente no potencial 2, ou seja,  $I_1 - I_2$ . Sendo assim, a corrente é amostrada duas vezes, uma ao final do pulso direto e outra ao final do pulso reverso, onde a direção do pulso é contrária à direção da varredura. Assim, como na voltametria de pulso diferencial, esta dupla amostragem da corrente garante uma minimização da contribuição da corrente capacitiva sobre a corrente total mensurada.

A voltametria de onda quadrada se destaca entre as demais técnicas voltamétricas por permitir uma maior sensibilidade e maior velocidade de varredura de potenciais. A VOQ possibilita, ainda, a obtenção de dados referentes ao mecanismo eletroquímico da espécie em estudo por meio de equações que possibilitam a determinação do coeficiente de transferência de carga, a constante da velocidade de reação e o número de elétrons envolvidos (MIRCESKI *et al.*, 2013; MIRCESKI; SKRZYPEK; STOJANOV, 2018). Na VOQ, a altura do pico é diretamente proporcional ao sinal de corrente da espécie eletroativa e, por ser uma técnica de alta sensibilidade, a voltametria de onda quadrada possibilita a obtenção de baixos limites de detecção, possibilitando a determinação de analitos em níveis traço (NEZAMZADEH; AMINI; FAGHIHIAN, 2007; PARHAM; RAHBAR, 2010). Ademais, a sensibilidade do sistema pode ser aumentada acoplando-se a VOQ a uma voltametria de redissolução anódica ou catódica, de modo a pré-concentrar, eletroquimicamente, o analito na superfície do eletrodo.

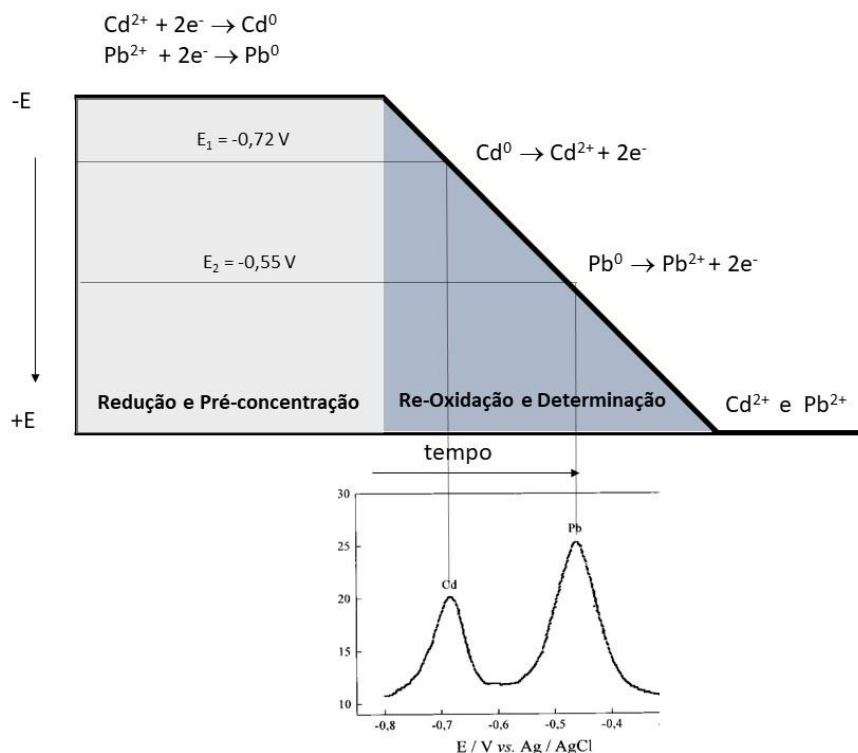
### 3.5.4 – Voltametria de redissolução anódica

A Voltametria de Redissolução Anódica (VRA), do inglês *Anodic Stripping Voltammetry* (ASV), consiste na medição das correntes sob a aplicação de um potencial, que pode ser variado de forma linear, de pulso diferencial ou de onda quadrada. A VRA pode ser empregada na detecção de metais com elevada sensibilidade e precisão, além de custos relativamente baixos quando comparadas a outras técnicas, como as espectroscópicas (ALEIXO, 2003; BERGAMINI *et al.*, 2006; WANG, 1982).

A técnica consiste, basicamente, em duas etapas: a etapa de deposição (pré-concentração) e a etapa de redissolução (determinação). A sensibilidade da técnica se dá, principalmente, pelo tempo definido para a deposição dos metais, o qual é determinado com base no nível de concentração que será detectado. Assim, através de um potencial aplicado, as espécies eletroativas são acumuladas na superfície do eletrodo antes da sua determinação quantitativa e, em seguida, é realizada uma varredura no sentido anódico para oxidação dos íons (BRETT; BRETT, 1996).

Então, como ilustra a Figura 6, na qual temos um exemplo de redissolução anódica para a determinação dos íons chumbo e cadmio, temos a etapa de redução e pré-concentração, em que um determinado potencial é aplicado durante determinado tempo para reduzir os íons presentes na solução na superfície do eletrodo (pré-concentração). Na etapa seguinte, de re-oxidação e determinação, uma técnica voltamétrica (VPD ou VOQ) é utilizada e o potencial é varrido no sentido anódico para oxidar os metais.

**Figura 6:** Esquema ilustrativo da voltametria de redissolução anódica, aplicada na determinação dos íons chumbo e cadmio, constituído das etapas de deposição e redissolução.



Na detecção de metais, objeto de estudo desse trabalho, a aplicação da VRA consiste, primeiramente, na redução do  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  em valores de potenciais mais negativos. Posteriormente, uma varredura anódica, utilizando a VOQ, será realizada e as espécies



oxidadas, registrando-se assim, um valor de corrente proporcional à concentração do analito. Desta forma, temos a voltametria de onda quadrada com redissolução anódica (VOQRA).

Assim, considerando as vantagens da VOQRA, bem como a modificação de eletrodos de grafite com filmes poliméricos e a gama de aplicações e possibilidades desse agente modificador, este trabalho propõe uma investigação para o uso de um sensor na determinação e quantificação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  em amostras aquosas.

## 4 – METODOLOGIA

### 4.1 – Instrumentação, reagentes e soluções

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando-se um Potenciostato/Galvanostato da Autolab®, modelo PGSTAT128N, contendo módulo FRA32M, acoplado a um computador operando com o *software* Nova 2.1.4.

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica de compartimento único contendo o eletrodo de grafite (área = 29,7 mm<sup>2</sup>) como eletrodo de trabalho na base da célula, Ag/AgCl (KCl 3,0 M) como eletrodo de referência, e um fio de platina como eletrodo auxiliar, como mostra a Figura 7.

**Figura 7:** Célula eletroquímica com capacidade de 5,0 mL utilizada nos experimentos.



Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura, resistividade de 18,2 M $\Omega$ .cm e condutividade de 0,054  $\mu$ S.cm<sup>-1</sup>, obtida através do sistema Master System MS 2000. Na Tabela 1, são apresentados os reagentes utilizados, com os respectivos dados de pureza e procedência.

**Tabela 1:** Reagentes utilizados no desenvolvimento deste projeto com indicação do grau de pureza e procedência.

Reagente	Pureza (%)	Procedência
Ácido sulfúrico	98	Dinâmica Química
Hidróxido de sódio	99	Vetec®
Acetato de sódio anidro	99	Vetec®
Ácido acético	97,8	Proquímicos®
Cloreto de cádmio	99	Isofar®
Nitrato de chumbo II	99	Êxodo®
Ácido <i>p</i> -cumárico	98	Sigma®
Ácido <i>p</i> -hidroxibenzóico	98	Sigma®
Ácido <i>p</i> -hidroxifenilacético	98	Sigma®
Hexacianoferrato de potássio (II) tri-hidratado	≥ 99,5	Sigma®
Ferricianeto de potássio (III)	≥ 99	Sigma®
Cloreto de potássio	≥ 99	Sigma®

## 4.2 – Procedimento experimental

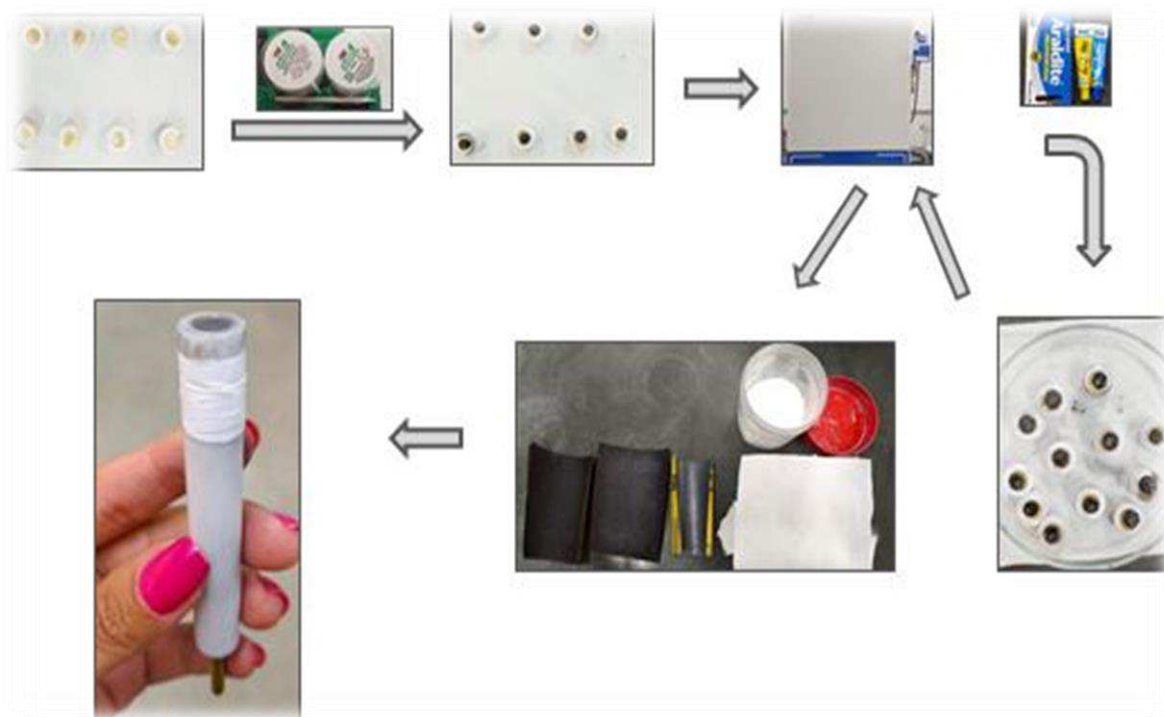
### 4.2.1 – Construção dos eletrodos de trabalho

Inicialmente, barras de grafite (100 x 0,6 mm) da Alfa Aesar (99,9999%) foram subdivididas, com o auxílio de uma micro retifica, em discos com espessura de aproximadamente 1 a 2 mm, conforme apresentado na Figura 8.

Posteriormente, utilizando uma cola epóxi condutora de prata da *Chemtronics*® (CW2460), os discos de grafite foram colados em uma base de latão com revestimento de teflon e mantidos a 100 °C por 15 min. Em seguida, foi utilizada cola Araldite® 90 minutos, com o intuito de vedar o espaço existente entre o latão e o eletrodo de grafite de forma a prevenir possíveis interferências devido ao contato da solução com a base do latão.

Em sequência, os eletrodos foram lixados com lixa d'água MIRKA™ números 400, 600 e 1200 e o polimento final foi feito em suspensão aquosa de alumina 0,30 µm. Então, os eletrodos foram lavados em banho ultrassônico por 5 min e secos com N<sub>2</sub> ultrapuro. Finalmente, os eletrodos foram conectados ao suporte de base condutor para realização das medidas.

**Figura 7:** Etapas realizadas para a construção dos eletrodos de trabalho.



#### 4.2.2 – Modificação da superfície dos eletrodos de grafite

Antes da eletropolimerização, os eletrodos de grafite (EG) passaram por um tratamento eletroquímico em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 mol/L. Nesse procedimento, foram realizados quatro ciclos consecutivos de potencial na região de 0,0 a +1,4 V a 100 mV/s. Em seguida, o comportamento eletroquímico do eletrodo foi investigado em solução de ferrocianeto/ferricianeto de potássio 5,0 mM em KCl 0,10 M, na faixa de potencial de -0,25 V a +0,8 V a 100 mV/s.

Para a modificação dos EG, foram estudados os monômeros: ácido *p*-cumárico, ácido *p*-hidroxibenzoico e o ácido e *p*-hidroxifenilacético em concentração inicial de 2,50 mM.

A modificação, realizada através da eletropolimerização, foi realizada utilizando solução de cada monômero em concentração 2,50 mM, utilizando NaOH 0,1 M e também  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, como eletrólito suporte, com 25 ciclos consecutivos de potencial, usando a velocidade de varredura de 50 mV/s, na região de -0,25 a +0,8 V para a eletropolimerização em meio básico (NaOH) e na faixa de -0,25 a +1,25 V para a eletropolimerização em meio ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

#### 4.2.3 – Avaliação das propriedades eletroquímicas dos eletrodos modificados

Para a caracterização do filme polimérico formado, foram utilizadas as técnicas de VC e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Experimentos de VC foram realizadas no intervalo de potencial de -0,25 V a +0,8 V e com velocidade de varredura de 50 mV/s.

Para um melhor entendimento das propriedades elétricas do filme formado utilizando o APC em meio básico, aplicou-se a EIE. Para tal, utilizou-se o Diagrama de Nyquist para avaliar a resistência à transferência de carga em solução de ferrocianeto/ferricianeto de potássio. As medidas foram obtidas em potenciais de circuito aberto (OCP), com varredura de frequência do potencial senoidal de 5 kHz a 10 mHz e amplitude de 10 mV. Os diagramas foram simulados por um circuito equivalente apropriado, através do software NOVA 2.1.4 ®.

#### 4.2.4 – Cálculo do número de elétrons e prótons na eletropolimerização do ácido *p*-cumárico

Para fins de obter os parâmetros cinéticos do processo de oxidação do monômero, como o número de prótons e elétrons relativos à oxidação do ácido *p*-cumárico (monômero que apresentou as melhores respostas na detecção dos metais), em meio básico, foram realizados estudos da variação do valor de pH do meio em função potencial de pico anódico ( $E_{pa}$ ).

Para o estudo da influência do pH, prepararam-se soluções do monômero em concentração de 2,50 mM em valores de pH entre 0 a 14, ajustados com solução de NaOH concentrado ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M. Então, as soluções foram colocadas na célula eletroquímica e um VC foi obtido para cada solução, na faixa de -0,25 a +0,8 V, com velocidade de varredura de 50 mV/s.

#### 4.2.5 – Otimização dos parâmetros da eletropolimerização

Após escolha do monômero que apresentou a melhor resposta para a detecção dos metais (chumbo e cádmio), otimizou-se as condições da eletropolimerização em relação a concentração do monômero, número de ciclos de potencial e velocidade de varredura. Todos os parâmetros foram otimizados em função da sensibilidade para a detecção do Pb<sup>2+</sup> e Cd<sup>2+</sup>.

A concentração do monômero foi investigada em concentrações de  $2,5 \times 10^{-5}$  mol/L;  $2,3 \times 10^{-4}$  mol/L;  $2,5 \times 10^{-3}$  mol/L e  $2,5 \times 10^{-2}$  mol/L, sendo que maiores valores não foram utilizados devido a solubilidade do composto.

O número de ciclos de potencial foi avaliado em 10, 25, 50, 75 e 100 ciclos e a velocidade de varredura em 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s, 75 mV/s e 100 mV/s.

#### **4.2.6 – Otimização das técnicas de VPDRA e VOQRA para a detecção de $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$**

Tanto a VPDRA quanto a VOQRA foram utilizadas na detecção dos metais. Então, os parâmetros para ambas as técnicas foram otimizados em razão da detecção simultânea de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , utilizando poli(APC)/EG e os metais em concentração equimolar de 10 mg/L em tampão acetato 0,1 M (pH 4,50).

Para a VPDRA investigou-se o potencial de deposição ( $E_{\text{dep}}$ ) -1,6 a -0,8V; tempo de deposição (60 a 180 s); amplitude de pulsos de potenciais (20 a 60 mV); incremento de tempo (1 a 6 ms); tempo de modulação dos pulsos (0,06 a 0,16 s) e o intervalo de tempo de duração dos pulsos (0,1 a 0,35 s). Para a VOQDRA foram otimizados o  $E_{\text{dep}}$  (-1,6 a -0,8V); tempo de deposição (100 a 150 s);  $E_{\text{dep}}$  (-1,6 a -0,8V); amplitude de aplicação de pulsos de potenciais (20 a 100 mV), frequência de aplicação de pulsos de potenciais (4 a  $7 \text{ s}^{-1}$ ) e o incremento de varredura de potenciais (0,9 a 2,5 mV).

#### **4.2.7 – Repetibilidade, reprodutibilidade e estabilidade do sensor**

Os APC/EG foram empregados para a realização de dez medidas consecutivas para avaliação da repetibilidade do sensor para medidas consecutivas. Além disso, seis APC/EG foram construídos em dias diferentes para avaliar a reprodutibilidade do processo de preparação do sensor. Para o estudo de estabilidade três APC/EG foram armazenados a  $4,0 \text{ }^\circ\text{C}$  por três meses.

Para cada condição, a resposta dos eletrodos foi avaliada em uma solução contendo 1,0 mg/L de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  preparada em tampão acetato 0,1 M (pH 4,50) utilizando VOQRA. A partir dos voltamogramas obtidos, o desvio padrão das correntes de pico anódico ( $I_{\text{pa}}$ ) foi calculado para a análise de cada metal.

#### 4.2.8 – Obtenção dos parâmetros analíticos do sensor

Para determinar os limites de quantificação e detecção, foram construídas três curvas de calibração, uma para o íon  $\text{Cd}^{2+}$ , uma para o íon  $\text{Pb}^{2+}$  e outra para a detecção simultânea dos dois metais em solução.

As medidas foram obtidas em triplicatas, na faixa de concentração dos íons de  $2,0 \times 10^{-7}$  mol/L (42  $\mu\text{g/L}$ ) a  $4,6 \times 10^{-6}$  mol/L (962  $\mu\text{g/L}$ ) para o  $\text{Pb}^{2+}$  e de  $1,4 \times 10^{-6}$  mol/L (156  $\mu\text{g/L}$ ) a  $8,6 \times 10^{-6}$  (962  $\mu\text{g/L}$ ) para o  $\text{Cd}^{2+}$ , utilizando-se como eletrólito suporte solução tampão acetato 0,1 M (pH 4,50) e a VOQRA como técnica de análise.

O limite de detecção (LOD) e o limite de quantificação (LOQ) foram calculados utilizando a relação de  $3 \times (S_a/b)$  e  $10 \times (S_a/b)$ , respectivamente, em que,  $S_a$  é o desvio padrão das medidas obtidas em solução tampão (branco) e  $b$  é o coeficiente angular da curva de calibração.

#### 4.2.9 – Análises com amostras de água e medidas de adição e recuperação

O sensor foi testado com amostras de água coletadas diretamente do sistema público de tratamento. Para estudos de adição e recuperação, essas amostras de água foram fortificadas com 100, 200 e 300  $\mu\text{L}$  de uma solução estoque, preparada com tampão acetato 0,1 M (pH 4,5) contendo 100 mg/L de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$ , resultando em três concentrações diferentes dos íons, sendo essas: 200  $\mu\text{g/L}$ , 600  $\mu\text{g/L}$  e 1000  $\mu\text{g/L}$ .

A porcentagem de recuperação para cada metal foi determinada por VOQRA, através da relação da quantidade de metal adicionada e detectada de acordo com a curva de calibração, utilizando a seguinte equação.

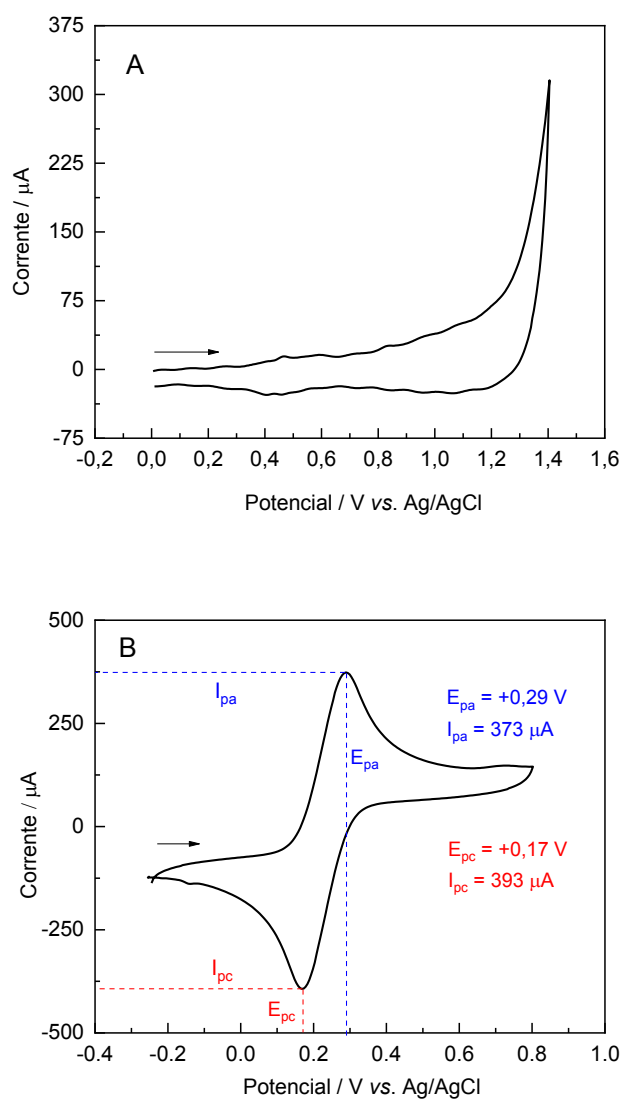
$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{Quantidade de metal adicionada}}{\text{Quantidade de metal detectada}} \times 100$$

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Condicionamento dos eletrodos de grafite

Considerando que os eletrodos de trabalho são preparados de forma artesanal, uma etapa importante para se garantir a reprodutibilidade do sistema é realizar o tratamento eletroquímico e a investigação do comportamento destes em solução. Sendo assim, a Figura 9 mostra os VCs dos EG obtidos, após tratamento eletroquímico, em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , assim como em solução de ferro/ferricianeto de potássio.

**Figura 8:** Voltamogramas cíclicos do EG após tratamento eletroquímico em solução: (A)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,50 M, de 0,0 V a 1,4 V,  $\nu = 50$  mV/s e (B)  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  5,0 mM contendo KCl 0,10 M, de -0,25 V a 0,6 V,  $\nu = 50$  mV/s.





Na Figura 9A, observa-se baixos valores de corrente ( $< 75 \mu\text{A}$ ) na região de potencial de 0,0 a +1,20V, os quais estão relacionados a corrente capacitiva do sistema. Em potenciais maiores que +1,20 V, nota-se um aumento da corrente, o qual está relacionado a reação de desprendimento de oxigênio do solvente, não atingindo valores superiores a  $350 \mu\text{A}$  em potencial de +1,40 V. Esse perfil eletroquímico pode ser considerado bastante satisfatório para o eletrodo de grafite construído, mostrando-se promissor para as aplicações eletroquímicas na região de potencial investigada.

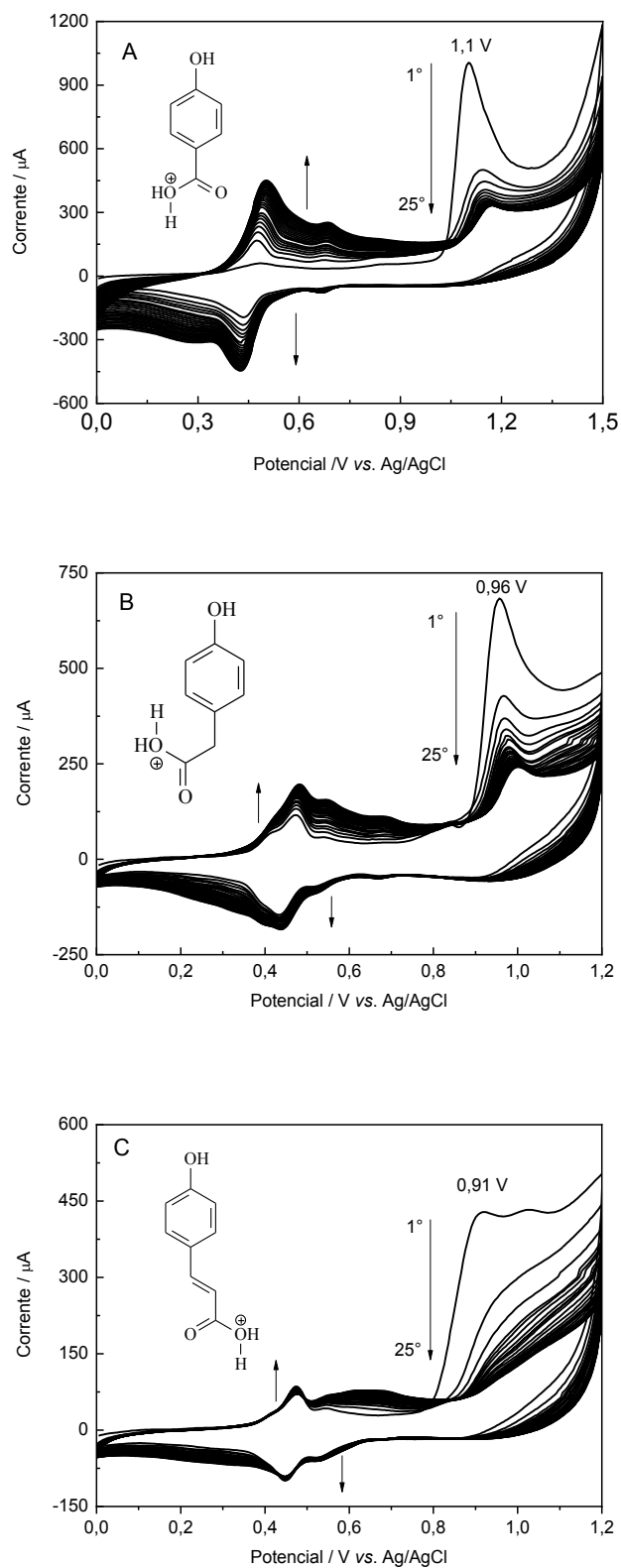
Na Figura 9B, considerando o comportamento eletroquímico bem conhecido da sonda  $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ , nota-se um pico de oxidação e outro de redução muito bem definidos, o que é esperado e característico para esse par redox. Em sistemas reversíveis, espera-se uma variação dos potenciais de pico ( $\Delta E_p$ ) de  $\cong 59 \text{ mV}$ , e uma razão das correntes de pico anódica e catódica ( $I_{pa}/I_{pc}$ ) igual a 1. Na prática, de forma geral, devido a rugosidade do eletrodo de grafite, valores diferentes podem ser obtidos.

Pela Figura 9B obteve-se  $\Delta E_p$  de 120 mV e uma razão de  $I_{pa}/I_{pc}$  de 0,949. Dessa forma, foram considerados adequados para as análises subseqüentes, aqueles eletrodos que apresentassem comportamento eletroquímico semelhante ou igual aos observados na Figura 9 (A e B). Aqueles eletrodos que apresentaram valores discrepantes aos estabelecidos retornavam para a etapa de polimento, e quando não adquirido os perfis eletroquímicos esperados, eram desmontados e retornavam para a rota de preparação.

## **5.2 – Modificações dos eletrodos de grafite com os filmes poliméricos em meio ácido**

Inicialmente, a modificação dos EG foi conduzida por VC em meio ácido, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, através da eletropolimerização dos referidos monômeros, com sucessivos ciclos de potencial, conforme apresentado na Figura 10. O objetivo de realizar sucessivos ciclos de potencial é gerar a espécie inicializadora do processo (cátion-radical), para fins de formação do filme polimérico e, conseqüentemente adsorção na superfície do eletrodo de trabalho, conforme mostra a Figura 10.

**Figura 9:** VCs obtidos para a modificação dos EGs utilizando solução 2,50 mM dos monômeros: (A) APHBZ (0,0 V a 1,5 V); (B) APHFA (0,0 V a 1,25 V) e (C) APC (0,0 a 1,25 V). Eletrólito suporte: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,50 M. a 25 ciclos de potencial.  $\nu = 50$  mV/s.



Na eletropolimerização do APHBZ (Figura 10A), observa-se no primeiro ciclo de potencial um pico de oxidação irreversível para o monômero em +1,1 V, onde ocorre a formação do cátion radical. À medida que o número de ciclos aumenta, uma diminuição dos valores de corrente é observada, o que pode estar associado ao esgotamento da espécie na interface eletrodo/solução. Outro fator que pode contribuir para essa diminuição nos valores da  $I_{pa}$  está no fato de que a formação do filme polimérico pode gerar a adsorção de um material mais resistivo na superfície do eletrodo e restringir o acesso do monômero (FERREIRA *et al.*, 2011).

O mesmo comportamento pode ser observado na eletropolimerização do APHFA (Figura 10B) e para o APC (Figura 10C), com picos de oxidação em +0,96 V e +0,91V, respectivamente. Nota-se uma diminuição nos valores do  $E_{pa}$  desses monômeros quando comparado ao APHBZ, o qual possui o grupo carboxila (retirante de elétrons) ligado diretamente ao anel aromático (SILVA *et al.*, 2008).

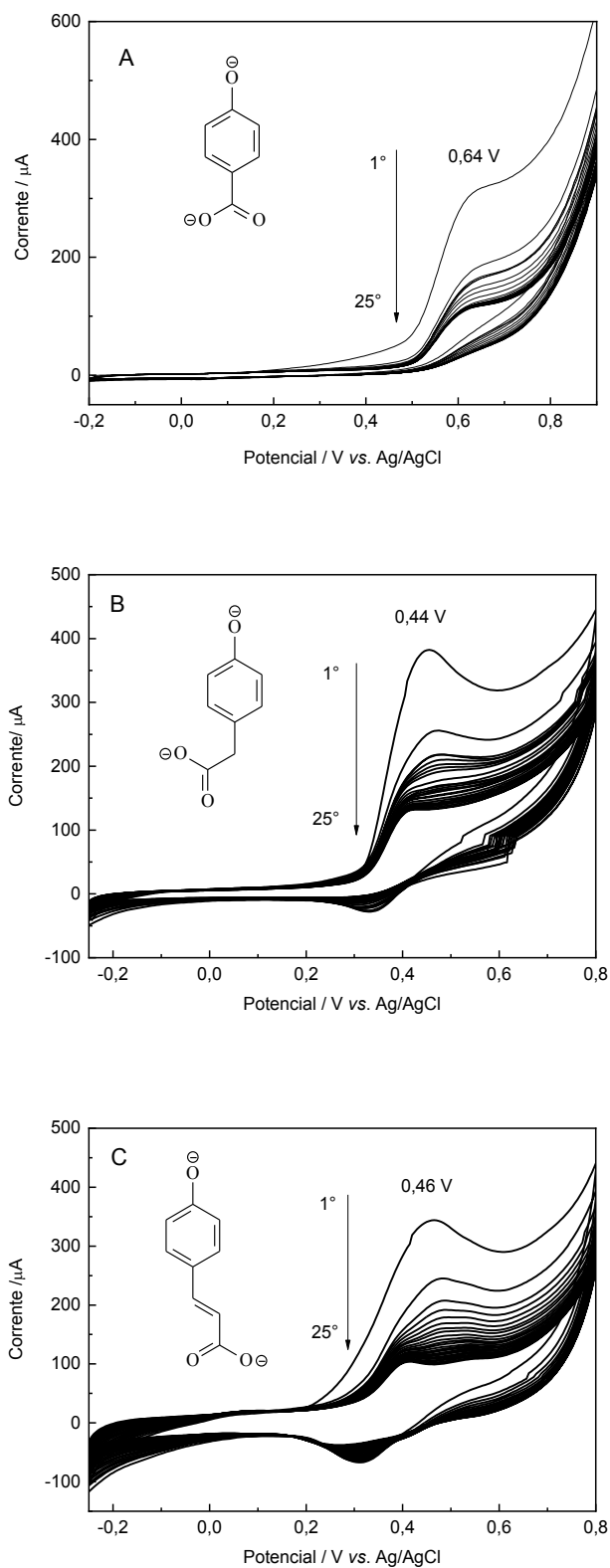
Para todos os monômeros investigados, à medida que são realizados os sucessivos ciclos de potencial ocorre o aparecimento de um par redox na região entre +0,3 a +0,6 V, os quais, segundo os estudos conduzidos por Santos *et al.* (2019), estão relacionados à eletroatividade do material polimérico adsorvido na superfície do EG, ou seja, aos processos redox do filme polimérico. Nota-se ainda que, com o aumento do número de ciclos de potencial, há um aumento na corrente faradáica desses processos.

### 5.3 – Modificações dos eletrodos de grafite com os filmes poliméricos em meio básico

Para as eletropolimerizações conduzidas em meio básico (NaOH 0,1 M), observa-se somente a oxidação do monômero em valores de potencial de +0,64 V, +0,44 V e +0,4 V, para o APHBZ, APHFA e o APC, respectivamente, conforme mostra a Figura 11. Podemos notar ainda que, não há eletroatividade relacionada ao filme polimérico adsorvido, quando comparamos com os perfis obtidos para as eletropolimerizações realizadas em meio ácido.

Da mesma forma que acontece no meio ácido, com o aumento do número de ciclos de potencial há uma diminuição nos valores de corrente para a oxidação do monômero, o que pode estar relacionado ao esgotamento da espécie na superfície do EG. Ademais, neste valor de pH o potencial necessário para oxidar o monômero é bem menor do que aquele observado em meio ácido, o que pode ser justificado pela desprotonação do grupo -OH dos monômeros que requer um menor valor de potencial para a oxidação desta espécie.

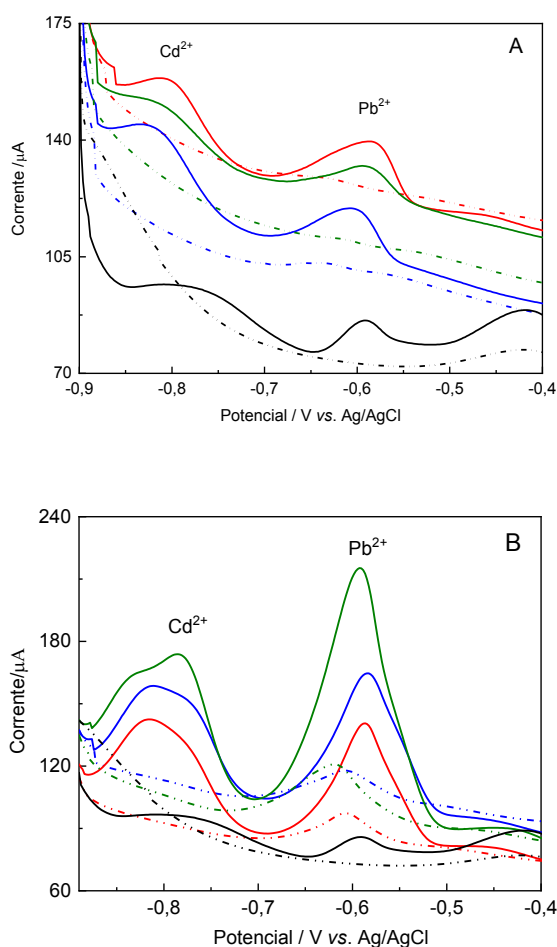
**Figura 10:** VCs obtidos para a modificação dos EGs utilizando solução 2,50 mM do: (A) APHBZ; (B) APHFA e (C) APC. Eletrólito suporte: NaOH 0,10 M. Faixa de potencial: -0,25 V a +0,8 V. 25 ciclos de potencial.  $\nu = 50$  mV/s.



#### 5.4 – Avaliação dos eletrodos modificados na detecção dos íons $Pb^{2+}$ e $Cd^{2+}$

Com intuito de verificar o monômero que melhor se adequasse ao objetivo proposto, ou seja, que apresentasse uma melhor sensibilidade na quantificação dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , todos os eletrodos modificados, como também o eletrodo não modificado foram colocados numa célula eletroquímica contendo solução aquosa com  $200 \mu\text{g/L}$  de ambos os íons para fins de comparação das respostas eletroquímicas. Os voltamogramas de onda quadrada com redissolução anódica (VOQRA) obtidos estão apresentados na Figura 12, sendo os resultados obtidos para os EG modificados em meio ácido dispostos na Figura 12A, e para o meio básico na Figura 12B.

**Figura 11:** VOQRA obtidos para o: (—) EG; (—) poli(APHBZ)/EG; (—) poli(APHFA)/EG e (—) poli(APC)/EG modificados em: (A) meio ácido e (B) meio básico. Eletrólito: tampão acetato  $0,1 \text{ M}$  pH  $4,50$  contendo  $200 \mu\text{g/L}$  dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -1,6 \text{ V}$  (125 s), step =  $2 \text{ mV}$ , amplitude =  $80 \text{ mV}$  e frequência =  $5 \text{ s}^{-1}$ . As linhas pontilhadas mostram os VOQRA do eletrólito.



Em ambas as Figuras (12A e 12B), nota-se que o EG apresentou picos voltamétricos com baixa intensidade de corrente para a detecção do  $\text{Pb}^{2+}$  e do  $\text{Cd}^{2+}$  nas condições investigadas, sendo um pico de oxidação em aproximadamente  $-0,59$  V atribuído a oxidação do  $\text{Pb}^{2+}$  e outro em  $-0,81$  V para o  $\text{Cd}^{2+}$ . Contudo, observa-se também que os eletrodos modificados em meio ácido também apresentaram picos com baixa sensibilidade (Figura 12A) para os três monômeros testados, não apresentando melhoras significativas frente ao EG.

Na Figura 12B, é notória a melhora do sinal analítico para os íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  com a mudança do eletrólito suporte utilizado na eletropolimerização, de forma que, independentemente do monômero utilizado, os filmes poliméricos formados apresentaram resultados melhores que o EG. Dentre os eletrodos modificados com os filmes poliméricos, o poli(APC)/EG apresentou as melhores respostas para a detecção de ambos os metais, seguido do poli(APHBZ)/EG e poli(APHFA)/EG, que, apesar de menores, também apresentaram boas respostas quando comparado ao sinal obtido em meio ácido.

Então, considerando que todas as análises foram realizadas sob as mesmas condições, é evidente que a contribuição do filme polimérico derivado do APC aumentou significativamente a sensibilidade do sensor, verificando-se um aumento nos valores de  $I_{pa}$  de aproximadamente 60% e 45% para a detecção do  $\text{Pb}^{2+}$  e do  $\text{Cd}^{2+}$ , respectivamente, quando comparados ao EG.

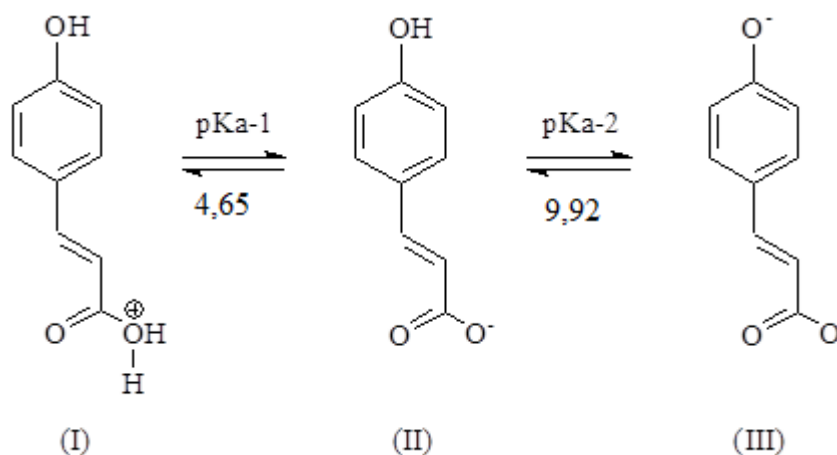
Com base no aumento do sinal de resposta, ocasionado pela formação do filme derivado do APC preparado com um eletrólito suporte de caráter básico (NaOH 0,1 M), esse foi o monômero e o eletrólito escolhidos para dar sequência aos estudos referentes ao desenvolvimento do sensor para identificação e quantificação dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

### **5.5 – Investigação das propriedades eletroquímicas do eletrodo modificado com ácido *p*-cumárico em meio básico**

O APC possui dois valores de  $pK_a$ , sendo o  $pK_{a1} = 4,65$  e o  $pK_{a2} = 9,92$  (BENVIDI *et al.*, 2019) e suas estruturas de equilíbrio podem ser visualizadas na Figura 13.

Sendo assim, variar o pH de forma extrema, ou seja, utilizar como eletrólito suporte na eletropolimerização o  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M e o NaOH 0,1 M, faz com que a eletropolimerização possa ser conduzida através de diferentes espécies eletroativas, gerando estruturas distintas para a formação do filme polimérico adsorvido na superfície do EG, possuindo assim, propriedades diferentes para a aplicação proposta.

**Figura 12:** Estruturas químicas do ácido *p*-cumárico em função dos seus valores de pKa.



Uma solução do monômero preparada em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M possui um valor de pH menor que o pK<sub>a1</sub> do monômero, conseqüentemente, o grupo carboxila do APC estará protonado, conforme mostra a estrutura I da Figura 13. Em compensação, para o monômero preparado em meio extremamente básico (NaOH 0,10 M), o valor do pH da solução será maior do que o pK<sub>a2</sub> do monômero, logo, nessa condição, tanto o grupo fenólico quanto a carboxila estarão desprotonados, conforme mostra a estrutura III (Figura 13).

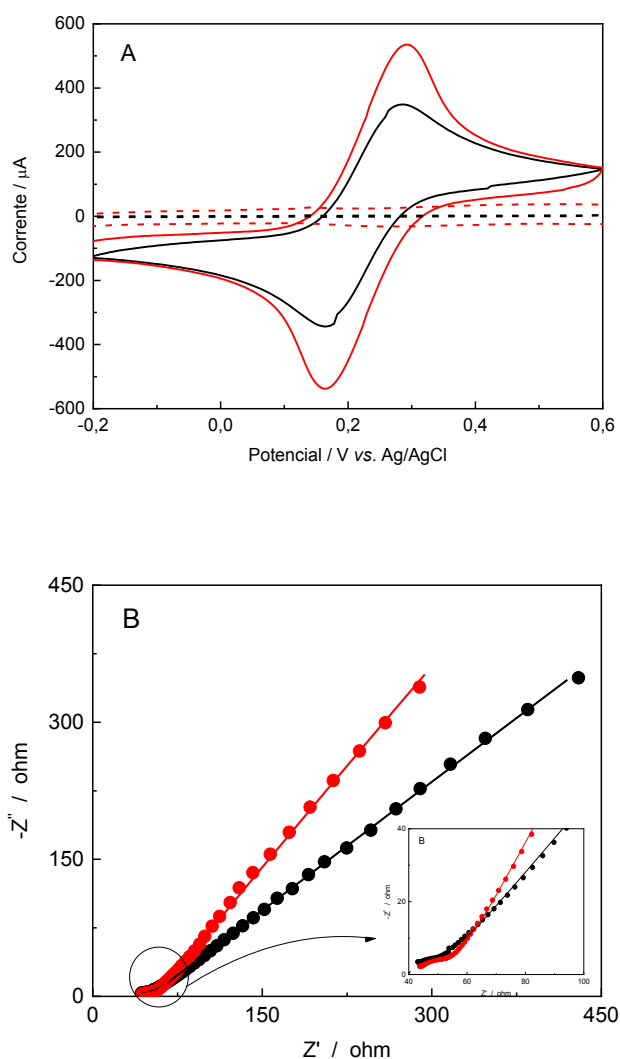
As propriedades elétricas e os processos de transferência eletrônica ocasionados pela adsorção de substâncias eletroativas na superfície do eletrodo podem ser investigados através da sonda ferro/ferricianeto de potássio, comparando-se os perfis obtidos para os eletrodos modificados com aqueles do eletrodo não modificado.

Neste sentido, após a eletropolimerização do APC em meio básico, o eletrodo modificado e o não modificado foram colocados em solução de ferro/ferricianeto de potássio para análise de suas propriedades eletroquímicas utilizando as técnicas de VC e EIE, como mostra a Figura 14.

Analisando a Figura 14A, não é possível observar um deslocamento dos potenciais de pico no voltamograma do poli(APC)/EG quando comparado ao voltamograma do EG, o que sugere a formação de um filme pouco resistivo. Contudo, é possível observar um aumento das correntes de pico anódico (I<sub>pa</sub>) e catódico (I<sub>pc</sub>) para o filme formado, indicando que houve um aumento da área eletroativa do eletrodo após a deposição do filme polimérico ou a contribuição de processos redox do filme adsorvido para o par ferro/ferricianeto, conforme observado por Santos *et al.* (2019). Contudo, quando analisamos o VC do poli(APC)/EG obtido somente na solução do eletrólito (KCl 0,1 M) (ver ---) na Figura 14A), notamos que não há eletroatividade

do filme polimérico na região faradáica do par redox, logo o aumento observado nos valores das correntes de pico pode estar diretamente relacionado a contribuição do agente modificador no processo de transferência eletrônica da sonda redox.

**Figura 13:** (A) VCs obtidos em solução de  $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$  5,0 mM contendo KCl 0,10 M adquiridos para: (—) EG; e para (—) poli(APC)/EG.  $\nu = 50$  mV/s. As linhas pontilhadas representam os VCs obtidos somente em solução de KCl 0,10 M. (B) Diagramas de Nyquist obtidos para: (●) EG e (●) poli(APC)/EG em solução  $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$  5,0 mM contendo KCl 0,10 M.  $E_{ap} = OCP$ . Amplitude: 10 mV. Frequência: 100 kHz a 10 mHz. As linhas sólidas representam a simulação dos dados através do circuito equivalente proposto.



Na Figura 14B, um discreto semicírculo em regiões de altas frequências pode ser observado para os eletrodos modificado e não modificado, o que reafirma que a deposição do filme de poli(APC) sobre o EG não causou aumento significativo da resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) para o par redox. O semicírculo representa a corrente total no processo faradáico, ou seja, a transferência de carga entre o eletrodo e a espécie a ser oxidada ou reduzida na



solução. Ainda, o semicírculo representa o carregamento da dupla camada elétrica no processo capacitivo (BRETT; BRETT, 1996). Também é possível observar a presença da impedância de Warburg ( $W$  ou  $Z_w$ ) para ambos os eletrodos, indicando a presença de uma resistência relativa ao transporte de massa da espécie oxí/reduzida na camada difusional, fazendo com que a passagem de corrente na via faradáica seja limitada. A impedância de Warburg é representada pela reta, com ângulo de fase de  $45^\circ$ , aproximadamente (DAMOS; MENDES; KUBOTA, 2004).

Com base na utilização dos circuitos equivalentes propostos para a simulação dos resultados experimentais de EIE, especificamente o circuito de Randles [ $R_s(Q_{dl}[R_{tc}W])$ ] para o EG e de um circuito descrito por [ $R_s(Q_{dl}[R_{tc}W])(R_{tc2}Q_{dl2})$ ] para o poli(APC)/EG, os resultados obtidos dessa simulação estão expressos na Tabela 2, onde valores de  $\chi^2$  (*qui-quadrado*) na ordem de  $10^{-3}$  foram obtidos, indicando a boa qualidade do ajuste aos dados experimentais.

Para os circuitos propostos,  $R_s$  é a resistência ôhmica, representando a resistência não compensada da solução, onde há passagem de corrente;  $Q_{dl}$  é a capacitância da dupla camada elétrica,  $R_{tc}$  a resistência à transferência de carga e  $W$  a impedância de Warburg ( $W$ ). Para o eletrodo modificado uma nova constante de tempo é incluída no circuito de Randles e pode estar relacionada ao filme polimérico, em que:  $R_{tc2}$  é a resistência à transferência de carga atribuída ao filme polimérico e  $Q_{dl2}$  a capacitância do polímero.

**Tabela 2:** Parâmetros obtidos a partir dos resultados de simulação de EIE para o EG e poli(APC)/EG.

Parâmetro	EG	poli(APC)/EG
$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	37,2	39,7
$Q_{dl} / \text{mF cm}^{-2}$	1,61	11,2
$n_1$	0,42	0,70
$R_{tc} / \Omega \text{ cm}^2$	21,3	72,3
$W / \Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-0,5}$	5,8	3,2
$R_{tc2} / \Omega \text{ cm}^2$	---	20,4
$Q_{dl2} / \text{mF cm}^{-2}$	---	4,0
$n_2$	---	0,38
$\chi^2$	0,003	0,006

Pelos dados da Tabela 2, nota-se que a deposição do filme sobre a superfície do EG ocasionou um leve aumento na resistência ôhmica da solução, o que reafirma a formação de um

filme pouco resistivo. Ademais, houve um aumento no valor de  $R_{tc}$  indicando a contribuição do FP no processo de transferência eletrônica do par redox, e um aumento nos valores de  $Q_{dl}$ , que pode ser atribuído a funcionalização da superfície do eletrodo de trabalho devido a presença dos grupos funcionais do APC, de forma que a capacitância da dupla camada elétrica seja maior para o poli(APC)/EG. A impedância de Warburg, que representa o processo difusional, sofreu uma diminuição no eletrodo modificado, o que era esperado, uma vez que a difusão de massa é menor na presença do eletrodo contendo o FP. A segunda constante de tempo, onde temos  $R_{tc2}$  e  $Q_{dl2}$  não aparecem para o EG, caracterizando assim as propriedades interfaciais do filme formado.

Além dos estudos apresentados, antes de otimizar as condições de desenvolvimento e aplicação do sensor para a detecção dos metais, realizou-se um estudo eletroquímico mais específico para a oxidação do APC, visando obter dados como o número de prótons e elétrons com o objetivo de propor um mecanismo para a eletropolimerização deste monômero. Ainda, fez-se uma otimização das técnicas voltamétricas com intuito de verificar qual a melhor técnica a ser empregada para a análise da resposta dos íons em cada etapa de otimização da eletropolimerização.

## 5.6 – Influência do pH na oxidação do ácido *p*-cumárico

Uma forma de compreender a formação do filme polimérico na superfície do eletrodo é através das análises eletroquímicas. A eletroquímica permite que parâmetros como o número de elétrons, o coeficiente de transferência de elétrons e a razão próton/elétron no processo de oxidação do monômero sejam definidos.

Para obtenção de tais parâmetros, primeiramente, realizou um estudo da influência do pH na oxidação do ácido *p*-cumárico. Então, soluções do APC foram preparadas em diferentes valores de pH, registrando-se o primeiro VC em cada solução, conforme mostra a Figura 15. Neste estudo, um EG foi utilizado para cada medida, devido à adsorção do material na superfície do mesmo.

Na Figura 15A, nota-se um comportamento linear em regiões de pH mais ácidos (0 a 3,05), com uma inclinação de aproximadamente  $-0,042$  pH. Na região de pH de 5 a 11, não houve variação significativa do  $E_{pa}$ . Nota-se, ainda, uma queda brusca dos valores do  $E_{pa}$  entre os valores de pH 11 a 12, região próxima ao segundo  $pK_a$  do ácido *p*-cumárico ( $pK_a = 9,92$ ) (BENVIDI *et al.*, 2019), onde ocorre a desprotonação do grupo fenólico.

Tendo em vista a Equação de Nernst (Eq. 1) e correlacionando com o ajuste linear obtido (Eq.2) da Figura 15, temos que:

$$E_P = E^0 - 0,059 \left( \frac{H^+}{n} \right) \text{pH} \quad (1)$$

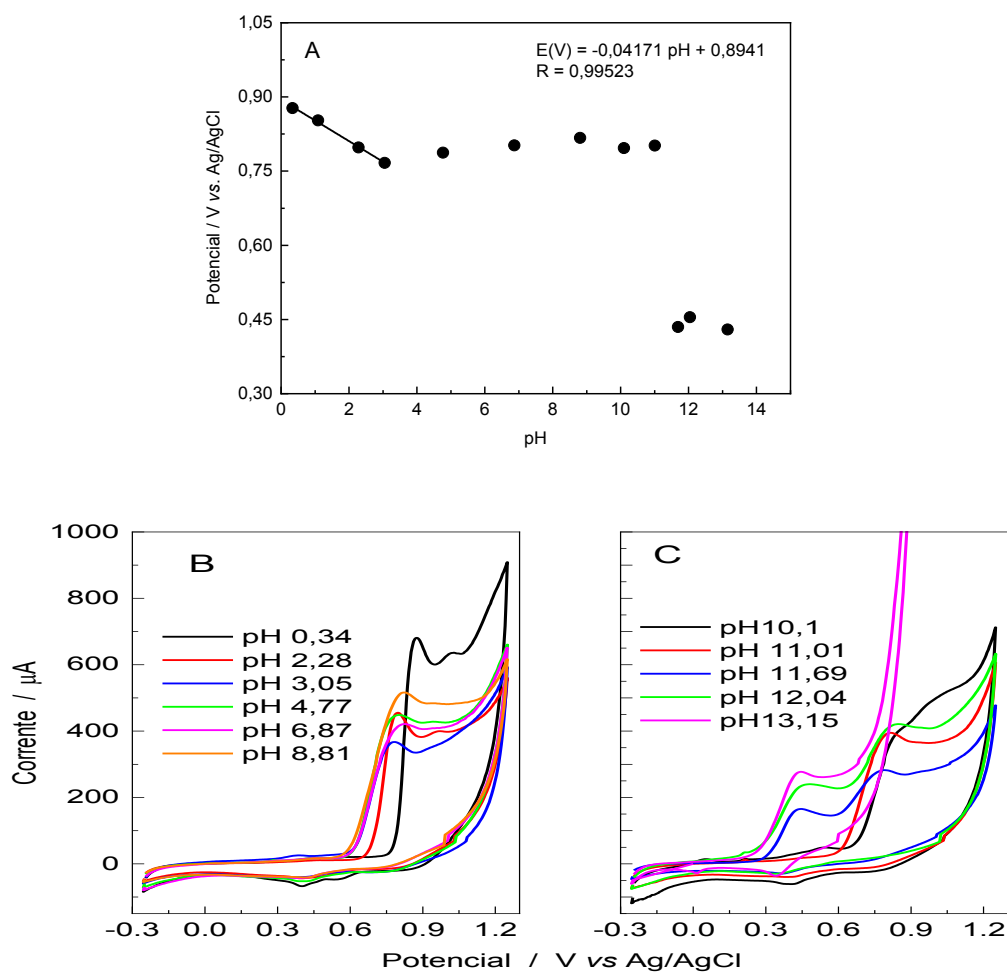
$$E_P = 0,8941 - 0,04171 \text{pH} \quad (2)$$

Logo,

$$-0,059 \left( \frac{H^+}{n} \right) = -0,04171 \quad (3)$$

$$\left( \frac{H^+}{n} \right) = 0,7069 \cong 1 \quad (4)$$

**Figura 14:** (A) Variação do  $E_{pa}$  do ácido *p*-cumárico em função do pH da solução. (B e C) VCs obtidos para o EG em função do pH da solução de APC 2,5 mM.



Através das análises realizadas, obteve-se uma razão próton/elétron de 0,71 (Eq. 4). Esse valor se aproxima a um sistema que envolve 1 próton para cada 1 elétron. O resultado obtido corrobora com estudos conduzidos por JANEIRO *et al.*, (2007) que encontraram a mesma relação, ou seja, 1 próton e 1 elétron para a oxidação do APC.

### 5.7 – Mecanismo proposto para a formação do poli(APC)

Considerando que a eletropolimerização foi realizada em valor de pH maior que o  $pK_{a2}$  do APC, ou seja, em solução NaOH 0,10 M, podemos afirmar que no meio reacional temos majoritariamente o APC com os grupos fenol e carboxílico desprotonados, como mostra a Figura 16.

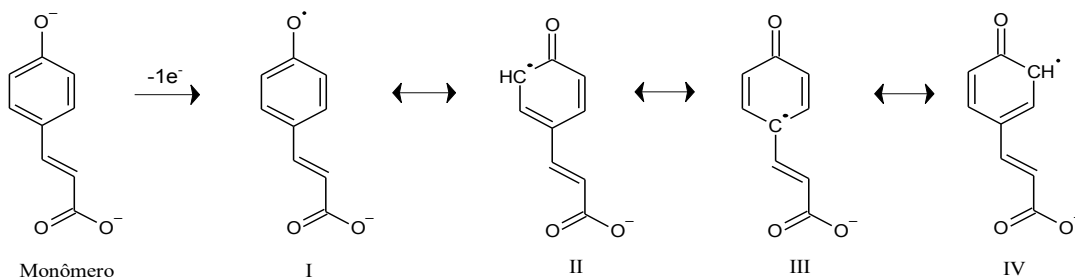
A oxidação do APC em +0,46 V resulta na perda 1 elétron no átomo de oxigênio do ânion fenóxido, onde é gerada a espécie radicalar. Na etapa 1 da Figura 16 são mostradas as formas de ressonância para essa estrutura.

A formação de um dímero se inicia pelo acoplamento de duas destas espécies. Dentre as possibilidades existentes e considerando que a estrutura I é a primeira a ser gerada após a parte oxidativa da voltametria cíclica, a via mais provável ocorre a partir do acoplamento entre a estrutura I e a estrutura II (II ou IV, visto que ambas são idênticas). A estrutura III apresenta o radical no átomo de carbono do anel diretamente ligado a um substituinte, o que torna esta posição desfavorável estericamente para reações. O acoplamento gera um dímero através de uma nova ligação R-O-R (éter aromático), porém, é importante levar em consideração que podem existir ainda outros acoplamentos como aqueles entre as estruturas I-I, gerando um peróxido (R-C-O-O-C-R), ou entre as estruturas II-IV, gerando uma estrutura do tipo R-C-C-R.

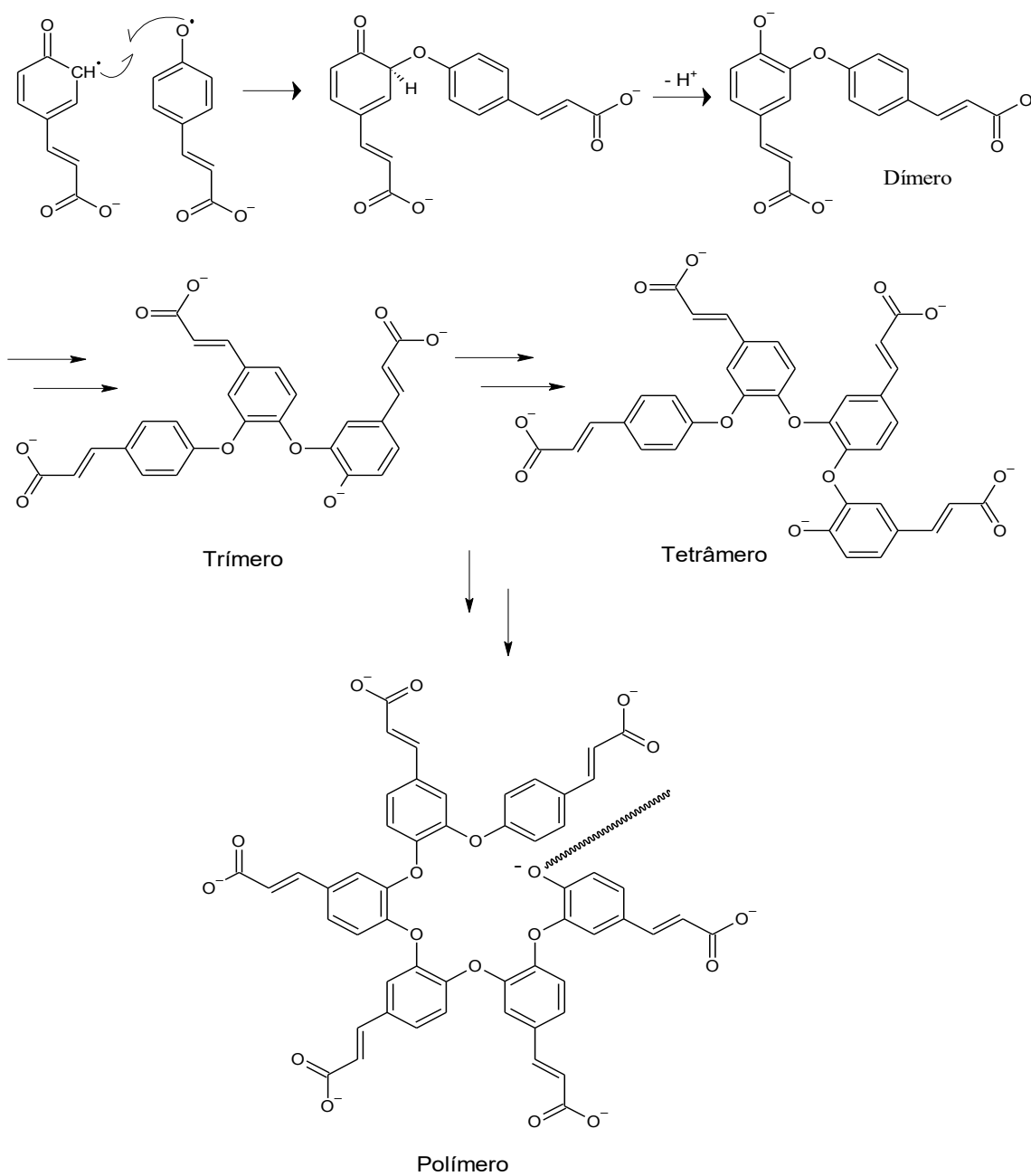
Para uma melhor compreensão do produto gerado, análises espectroscópicas devem ser realizadas para elucidação da estrutura química dos produtos, como análises de FTIR e RMN, dentre outras. Nesse sentido, tentamos realizar a eletropolimerização sobre barras de grafite de maior área superficial, com posterior extração do material com acetonitrila, conforme proposto por Santos *et al.* (2019). Entretanto, não foi obtido sucesso, possivelmente devido à baixa quantidade de material formado. Também foi realizada a modificação de eletrodos impressos de ITO, com posterior análise direta dos eletrodos modificados por FTIR, mas novamente não foi obtido sucesso nas análises.

**Figura 15:** Mecanismo proposto para a formação do poli(ácido *p*-cumárico).

Etapa 1: Oxidação eletroquímica do ácido *p*-cumárico, em meio básico, e estruturas de ressonância.



Etapa 2: Acoplamentos



É possível sugerir, ainda, pelo produto proposto na Figura 16, que o material formado após a etapa eletroquímica apresente cadeias mais curtas, similar a um ionóforo ou éter de coroa, devido às restrições estéricas de crescimento. Isto explicaria o porquê de as análises de caracterização espectroscópicas não estarem funcionando, além de fornecerem explicação condizente com as boas respostas de detecção de metais, pois a presença de um “pinhole” na estrutura pode estar auxiliando na interação dos metais sobre a superfície do eletrodo modificado.

Sendo assim, um estudo teórico pode ser conduzido para esclarecer tal questão, ou então, outras propostas para extração do material adsorvido. Contudo, dentre os prazos estabelecidos para a defesa dessa dissertação, tais análises não foram realizadas.

### 5.8 – Otimização das técnicas voltamétricas

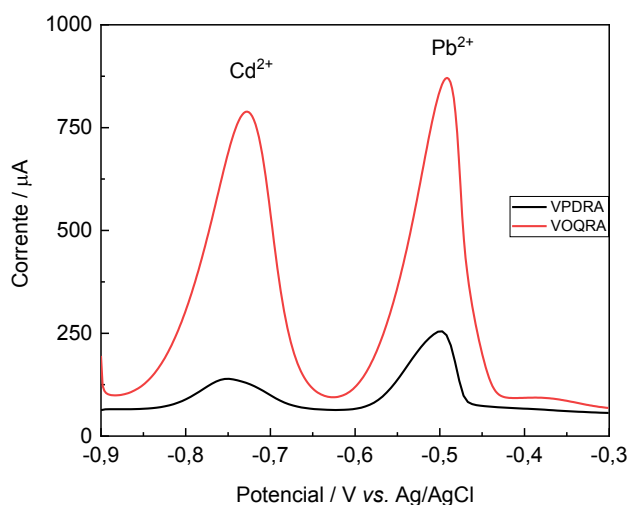
As técnicas voltamétricas de Pulso Diferencial com Redissolução Anódica (VPDRA) e Onda Quadrada com Redissolução Anódica (VOQRA) foram otimizadas a fim de estabelecer qual técnica apresentaria a melhor resposta para a detecção simultânea de ambos os metais. Neste sentido, os parâmetros otimizados, com as respectivas faixas de análise estão apresentados na Tabela 3, bem como o valor otimizado de cada parâmetro. A escolha do valor foi baseada na maior corrente de pico gerada para a oxidação dos metais, bem como resolução do pico e relação sinal/ruído.

**Tabela 3:** Parâmetros otimizados na VPDRA e VOQRA aplicados na detecção de chumbo e cádmio, utilizando a faixa de varredura de potencial de -0,9 a -0,3V.

Parâmetro	VPDRA		VOQRA	
	Faixa	Valor otimizado	Faixa	Valor otimizado
$E_{dep}$ (V)	-1,6 a -0,8	-1,6	-1,6 a -0,8	-1,6
Tempo $E_{dep}$ (s)	60 a 180	100	100 a 150	125
Amplitude (mV)	20 a 60	50	20 a 100	80
Step (mV)	1 a 6	5	0,9 a 2,5	2
Frequência ( $s^{-1}$ )	---	---	4 a 7	5
Intervalo de tempo (s)	0,1 a 0,35	0,25	---	---
Modulação (s)	0,06 a 0,16	0,07	---	---

A Figura 17 mostra os voltamogramas comparativos, após etapa de otimização, para as análises de 10 mg/L de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em solução de tampão acetato 0,1 M (pH 4,50), utilizando o poli(APC)/EG.

**Figura 16:** (—) VPDRA e (—) VOQRA obtidos após otimização dos parâmetros de cada técnica, utilizando poli(APC)/EG em solução de tampão acetato 0,1 M (pH 4,50) contendo 10 mg/L de ambos os metais na faixa de potencial de -0,9 a -0,3V. VDPRA:  $E_{dep} = -1,6$  V (100 s), step = 5 mV, amplitude: 50 mV, modulação = 0,007 s, intervalo de tempo = 0,25 s. VOQRA:  $E_{dep} = -1,6$  V (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV, frequência = 5 s<sup>-1</sup>.



Nota-se que, para ambas as técnicas, dois picos muito bem definidos foram obtidos para os metais em questão, sendo observada a oxidação do cádmio em aproximadamente -0,75 V e para o chumbo em -0,5 V. Contudo, a intensidade de sinal obtida com o uso do eletrodo e a VOQRA é muito maior quando comparada ao sinal obtido pela VPDRA, com um aumento nos valores de corrente na ordem de 450% e 240% para o  $Cd^{2+}$  e o  $Pb^{2+}$ , respectivamente.

Diante dos resultados obtidos, a VOQRA foi utilizada como técnica de monitoramento para a otimização das condições experimentais da modificação dos EG com o poli(APC) para fins de aplicação na detecção dos respectivos íons metálicos investigados.

### 5.9 – Otimização das condições de formação do filme polimérico

Após escolha da técnica de análise, foram investigados os principais parâmetros relacionados a modificação da superfície do EG, especificamente a concentração do monômero, o número de ciclos de potencial e a velocidade de varredura. Todos esses parâmetros foram avaliados em função da resposta do sensor eletroquímico para a detecção dos metais investigados.

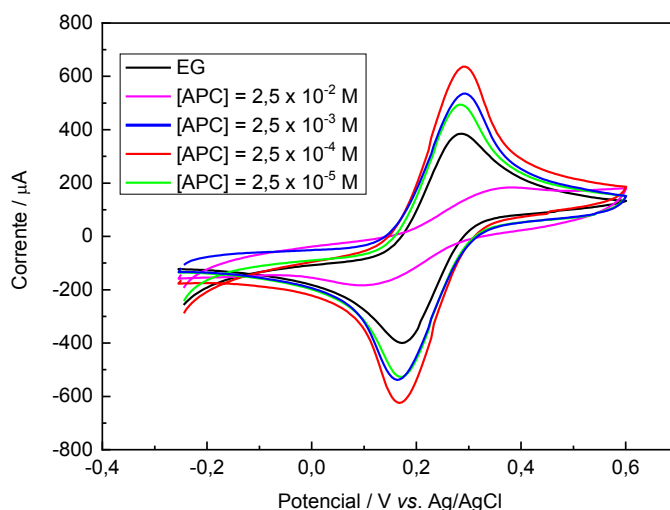
### 5.9.1 – Otimização da concentração do monômero

A concentração do monômero é uma variável importante, uma vez que o transporte de massa influencia diretamente no processo de formação do filme polimérico. O monômero entra na camada pré-superficial pelos processos de dessorção e difusão, até ser, então, adsorvido pela superfície do eletrodo. Além disso, o monômero é consumido durante a formação do filme polimérico (CORRÊA *et al.*, 2018; TKACH; NECHYPORUK, 2012).

Neste sentido, foi investigado o efeito da concentração do APC utilizando-se as concentrações de:  $2,50 \times 10^{-5}$ ;  $2,50 \times 10^{-4}$ ;  $2,5 \times 10^{-3}$  e  $2,5 \times 10^{-2}$  M. Em todas as condições investigadas, os perfis voltamétricos mostraram comportamento similar àquele apresentado na Figura 11C.

Após a etapa de modificação, o comportamento eletroquímico de cada eletrodo modificado foi investigado por VC em solução  $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$  5,0 mM contendo KCl 0,10 M, como mostra a Figura 18.

**Figura 17:** VCs obtidos em solução de  $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$  5,0 mM contendo KCl 0,10 M para: (—) EG e poli(APC)/EG preparado em solução monomérica: (—) 0,000025 M; (—) 0,00025 M; (—) 0,0025 M e (—) 0,025 M.  $\nu = 50$  mV/s.



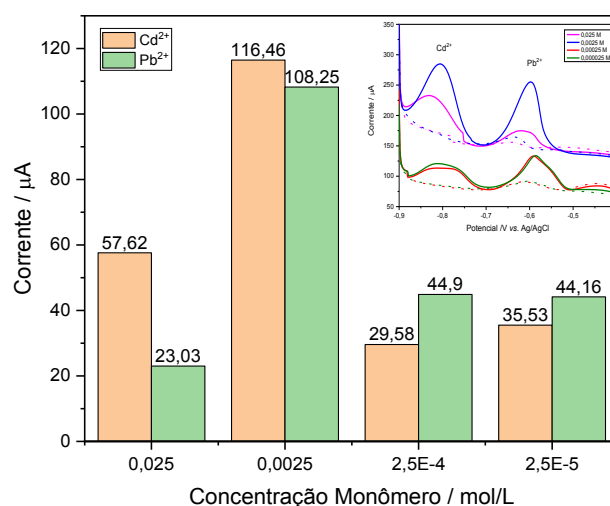
Na Figura 18, observa-se que o poli(APC)/EG modificado em concentração do monômero de 0,025 M apresentou-se como o mais resistivo quando comparado aos demais eletrodos. Nota-se também que, para esta condição, o processo de oxirredução da sonda redox praticamente foi suprimido e um maior valor de  $\Delta E_p$  foi obtido, sugerindo a adsorção de um material mais resistivo na superfície do EG. Uma maior quantidade de monômero na solução tende a garantir maior quantidade de espécies na interface eletrodo/solução, podendo gerar



filmes mais espessos e resistivos. Além disso, o processo de formação da cadeia polimérica, devido à quantidade de monômeros presentes na superfície do eletrodo, pode se dá de uma forma mais desorganizada, gerando acoplamentos menos seletivos do que aqueles obtidos em concentrações mais baixas do monômero. Para as demais concentrações de APC, utilizadas na modificação dos EG, não foi observado nenhum deslocamento significativo nos valores do  $E_p$ . Contudo, tais modificações levaram a um aumento nos valores das correntes de pico catódica e anódica, sugerindo um aumento na condutividade do EG, conforme discutido na seção 5.5.

Os eletrodos modificados sob essas condições foram, então, avaliados para a detecção de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , numa solução contendo  $200 \mu\text{g/L}$  de cada íon. Os dados referentes ao sinal de pico de cada íon, para cada concentração analisada, foram obtidos pela VOQRA e estão demonstrados num gráfico de barras, como mostra a Figura 19, como uma forma de verificar qual a contribuição desse parâmetro na sensibilidade do sensor eletroquímico.

**Figura 18:** Valores de corrente em função da concentração do agente modificador dos EG obtidos para a detecção dos íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ . Inseto: VOQRA dos poli(APC)/EG modificados em diferentes concentrações de APC, sendo: (—)  $0,000025 \text{ M}$ ; (—)  $0,00025 \text{ M}$ ; (—)  $0,0025 \text{ M}$  e (—)  $0,025 \text{ M}$ , obtidos em tampão acetato  $0,1 \text{ M}$  ( $\text{pH } 4,50$ ) contendo  $200 \mu\text{g/L}$  de  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -1,6 \text{ V}$  ( $125 \text{ s}$ ),  $\text{step} = 2 \text{ mV}$ , amplitude =  $80 \text{ mV}$ , frequência =  $5 \text{ s}^{-1}$ .



Da Figura 19, observa-se pouca diferença nos valores da  $I_{pa}$  para o  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  nas concentrações  $2,5 \times 10^{-4}$  e  $2,5 \times 10^{-5}$ . Contudo, houve um aumento considerável dos valores de corrente para o poli(APC)/EG modificado com o APC em concentração de  $2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , e uma diminuição, quando comparada a modificação com  $2,5 \times 10^{-2}$ , nos valores da  $I_{pa}$ . Possivelmente, o uso de concentrações muito baixas interferiu na formação do filme polimérico, de forma que a superfície do grafite tenha sido pouco alterada. Entretanto, concentrações muito altas fazem

com que a resistividade do eletrodo aumente, dificultando a interação com os íons. Isso pode estar relacionado com a saturação dos sítios de interação presentes na superfície do eletrodo com o filme polimérico, diminuindo a possibilidade de interação do agente modificador com o analito.

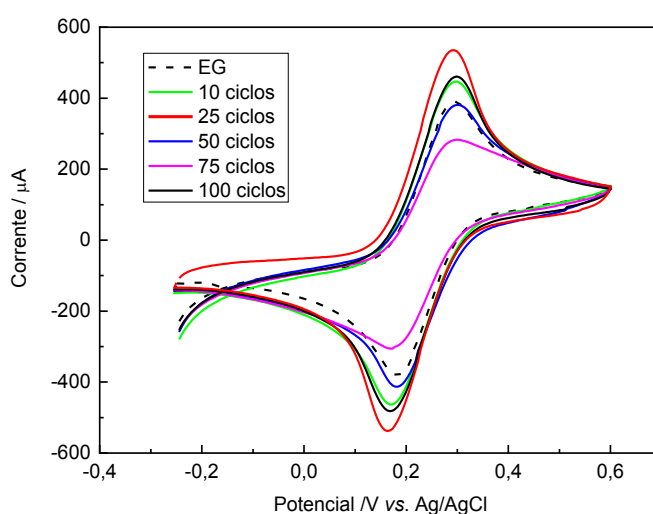
Com base nos resultados obtidos, a concentração do APC utilizada nos ensaios seguintes será a de 0,0025 M, com solução do monômero preparada em NaOH 0,10 M.

### 5.9.2 – Otimização do número de ciclos de potencial

Na eletropolimerização, o estudo do número de ciclos de potencial é um dos parâmetros mais importantes a ser analisado, uma vez que a quantidade de material formado na superfície do eletrodo está diretamente relacionada com o número de varreduras realizadas.

Sendo assim, após otimizar a concentração de monômero, realizou-se um estudo relativo ao número de ciclos de potencial durante a eletropolimerização. O comportamento eletroquímico dos eletrodos modificados obtido em solução de ferro/ferricianeto de potássio é apresentado na Figura 20, em que constam os voltamogramas cíclicos para os eletrodos modificados com 10, 25, 50, 75 e 100 ciclos de potencial.

**Figura 19:** VCs obtidos em solução de  $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$  5,0 mM contendo KCl 0,10 M para: (---) EG e poli(APC)/EG modificados com: (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75 e (—) 100 ciclos de potencial.  $\nu = 50$  mV/s.



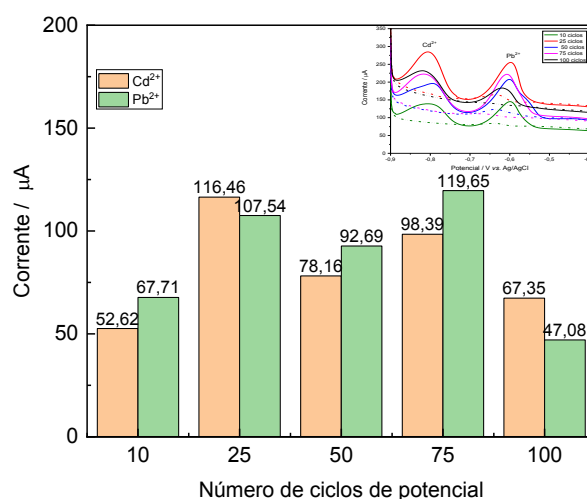
Analisando a Figura 20, nota-se que não houve um deslocamento dos potenciais de pico com o aumento do número de ciclos de potencial, o que implica que a condutividade do filme polimérico formado não é alterada com o aumento do número de ciclos. Contudo, a área

eletroativa sofreu uma pequena mudança, o que pode ser visto pelo aumento ou diminuição das correntes de pico. Entretanto, exceto para o poli(APC)/EG modificado com 75 ciclos de potencial, os demais eletrodos apresentaram um aumento nos valores das correntes de pico para o par redox, sendo a modificação com 25 ciclos a que atingiu os maiores valores. Entende-se que, quanto maior o número de ciclos realizados, maior é a possibilidade de geração das espécies envolvidas na modificação dos eletrodos e, conseqüentemente, maior quantidade de material pode ser adsorvida. Além disso, sugere-se que a organização do filme polimérico possa ser afetada e a estrutura da cadeia possa apresentar arranjos diferentes dependendo do número de ciclos utilizados.

Os eletrodos modificados nessas condições foram utilizados na detecção dos metais numa solução contendo 200  $\mu\text{g/L}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , como mostra a Figura 21.

A Figura 21 mostra que, dentre os números de ciclos analisados, os dois extremos (10 e 100 ciclos) levaram aos menores valores para a oxidação dos íons, sugerindo uma menor interação do filme formado com os íons metálicos investigados.

**Figura 20:** Valores de corrente em função do número de ciclos de potencial utilizados na modificação dos EG obtidos para a detecção dos íons ( $\square$ )  $\text{Cd}^{2+}$  e ( $\blacksquare$ )  $\text{Pb}^{2+}$ . Inseto: VOQRA dos poli(APC)/EG modificados com: (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75 e (—) 100 ciclos de potencial, obtidos em tampão acetato 0,1 M (pH 4,50) contendo 200  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -1,6$  V (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV, frequência = 5  $\text{s}^{-1}$ .



Dentre os eletrodos que apresentaram melhores respostas (25, 50 e 75 ciclos), os eletrodos modificados com 25 e 75 ciclos apresentaram respostas semelhantes. Contudo, ao passo que o sinal do  $\text{Pb}^{2+}$  foi melhorado com 75 ciclos de potencial, a resposta para o  $\text{Cd}^{2+}$  foi melhor com 25 ciclos de potencial. Comparando esses dois eletrodos (25 e 75 ciclos), o aumento

do sinal de  $Pb^{2+}$  foi cerca de 10% melhor com 75 ciclos de potencial e o de  $Cd^{2+}$ , 16% melhor com 25 ciclos de potencial.

Como não houve variação significativa do sinal entre os eletrodos modificados com 25 e 75 ciclos, optamos pela eletropolimerização feita em menor quantidade de ciclos por exigir um tempo menor de preparo, trazendo maior agilidade no processo de desenvolvimento do sensor.

Dessa forma, os estudos seguintes prosseguiram com a eletropolimerização realizada com:  $[APC] = 2,5 \text{ mM}$  em  $NaOH 0,10 \text{ M}$ , utilizando 25 ciclos de varreduras de potencial.

### 5.9.3 – Otimização da velocidade de varredura

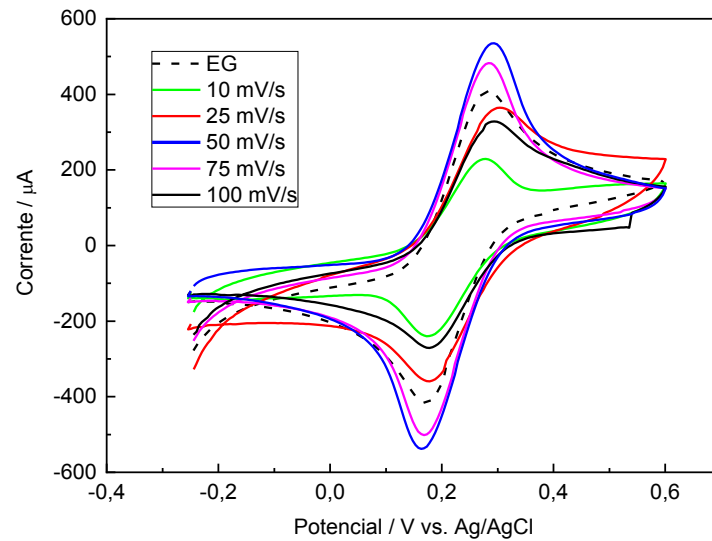
No processo de eletropolimerização, há um arranjo das camadas do filme polimérico na superfície do eletrodo a ser modificado. Sendo assim, a velocidade de varredura torna-se também um importante parâmetro a ser analisado, pois diferentes velocidades correspondem a diferentes tempos para a “organização” do filme polimérico sobre a superfície do eletrodo (TEIXEIRA; BARSAN; BRETT, 2016).

Neste sentido, a velocidade de varredura utilizada durante a polimerização eletroquímica foi otimizada e os resultados deste estudo podem ser visualizados na Figura 22, onde as velocidades investigadas foram as de 10, 25, 50, 75 e 100 mV/s.

Analisando a Figura 22, nota-se que o eletrodo modificado a 10 mV/s apresentou o maior decréscimo nos valores das correntes de pico para o par redox, indicando a adsorção de um material mais resistivo quando comparado as demais velocidades de varredura utilizadas. O mesmo comportamento foi observado para os EG modificados a 25 e 100 mV/s. De forma geral, quanto menor a velocidade de varredura, menor será a quantidade de espécies geradas provindas da oxidação do APC. Com isso, o acoplamento e, conseqüentemente formação e adsorção do material são diretamente afetadas.

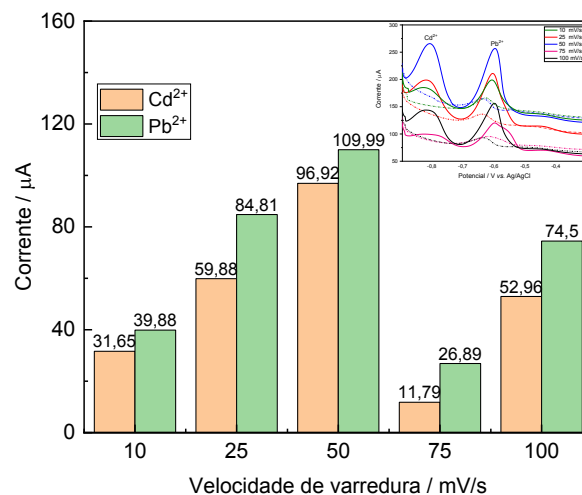
Por outro lado, velocidades de varredura mais elevadas podem levar a uma menor seletividade dos acoplamentos, podendo ocasionar em estruturas tridimensionais distintas daquelas formadas em baixas velocidades de varredura, mesmo estas tendo o mesmo comportamento eletroquímico como, por exemplo, menor resistividade. Os eletrodos modificados a 75 e 50 mV/s foram aqueles que apresentaram maiores valores para as correntes de pico do par redox quando comparados ao EG.

**Figura 21:** VCs obtidos em solução de  $K_4Fe(CN)_6/K_3Fe(CN)_6$  5,0 mM contendo KCl 0,10 M para: (---) EG e poli(APC)/EG modificados com: (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75 e (—) 100 mV/s.



Os eletrodos nessas condições foram avaliados na detecção dos metais em solução contendo 200  $\mu\text{g/L}$  de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , como mostra a Figura 23.

**Figura 22:** Valores de corrente em função do número da velocidade de varredura utilizado na modificação dos EG obtidos para a detecção dos íons ( $\square$ )  $\text{Cd}^{2+}$  e ( $\blacksquare$ )  $\text{Pb}^{2+}$ . Inserido: VOQRA dos poli(APC)/EG modificados a: (—) 10; (—) 25; (—) 50; (—) 75 e (—) 100 mV/s, obtidos em tampão acetato 0,1 M (pH 4,50) contendo 200  $\mu\text{g/L}$  de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .  $E_{\text{dep}} = -1,6$  V (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV, frequência = 5  $\text{s}^{-1}$ .



Com base nos resultados obtidos da Figura 23, velocidades de varredura mais altas, como 75 e 100 mV/s, ocasionaram em uma perda de sinal significativa para o sistema em questão, o que corrobora com a discussão feita anteriormente. Possivelmente, não houve tempo suficiente para que houvesse um acoplamento polimérico tão eficiente quanto o formado nas

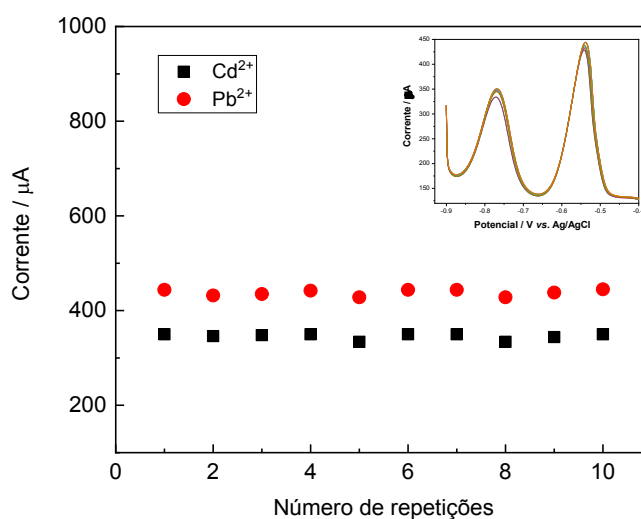
demais velocidades. A supressão do sinal dos picos de oxidação também se deu em velocidades muito baixas, como 10 mV/s, o que leva a crer que o acoplamento dos polímeros foi feito de forma eficiente em velocidades mais baixas. Velocidades de 25 mV/s e 50 mV/s tiveram os melhores sinais, sendo a segunda responsável pelo melhor sinal obtido. Dessa forma, a velocidade de varredura foi estabelecida como 50 mV/s.

Por fim, após todas as condições otimizadas, podemos dizer que as melhores condições para a modificação dos EG foram: [APC] = 2,5 mM; Eletrólito: NaOH 0,10 M, 25 ciclos de potencial a com velocidade de varredura de 50 mV/s.

### 5.10 – Repetitividade, reprodutibilidade e estabilidade do sensor

A fim de analisar a variação das medidas realizadas por um mesmo operador e com as mesmas condições, foram coletadas 10 medidas consecutivas, através da VRAOQ, numa solução de 1 mg/L dos íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , como mostra a Figura 24.

**Figura 23:** Variação da corrente de pico anódica para a detecção de 1 mg/L de  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por voltametria de redissolução anódica com onda quadrada, utilizando poli(APC)/EG. Sendo: (●)  $\text{Pb}^{2+}$  e (■)  $\text{Cd}^{2+}$ .



Na Figura 24, é possível observar que não houve variação significativa entre as medidas, que apresentaram um desvio padrão de 1,92% para o  $\text{Cd}^{2+}$  e 1,56% para o  $\text{Pb}^{2+}$ . Dessa forma, o sensor proposto permitiu que resultados seguros fossem obtidos quando as condições do sistema não são alteradas, garantindo precisão ao método proposto. Além disso, o sensor

apresentou boa estabilidade eletroquímica para as medidas consecutivas, eliminando-se efeitos como os de passivação ou contaminação da superfície do eletrodo.

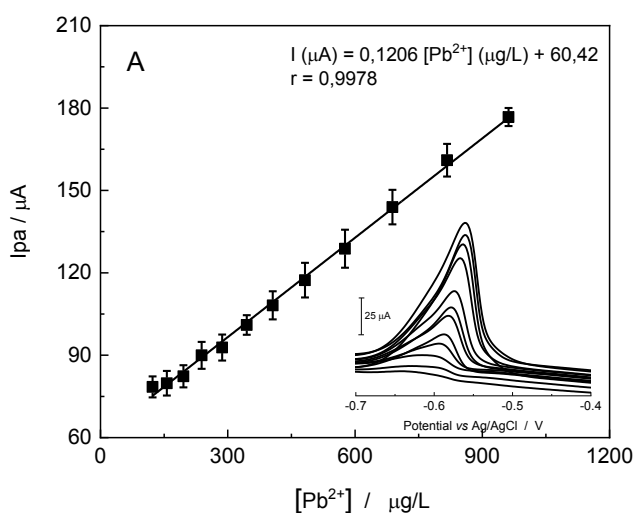
As análises de reprodutibilidade inter-dia mostraram valores de RSD de 7,4% e 5,3% para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente ( $n=6$ ). Ainda, uma perda de resposta foi detectada após o armazenamento (3 meses a  $4^\circ\text{C}$ ), onde o sensor reteve aproximadamente 85% da resposta inicial para  $\text{Cd}^{2+}$  e 92% para o  $\text{Pb}^{2+}$ .

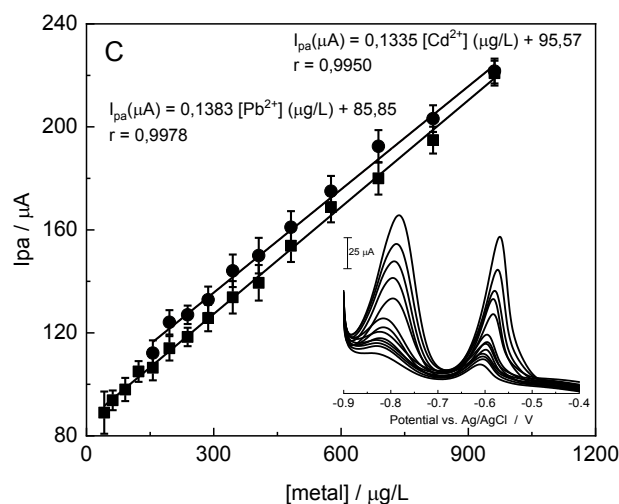
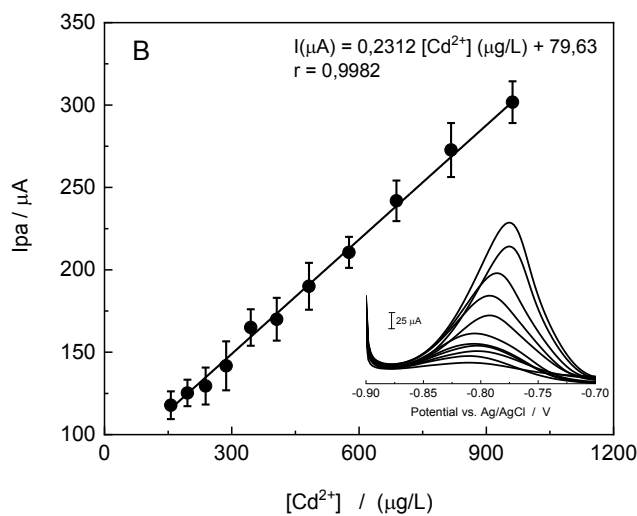
### 5.11 – Determinação de parâmetros analíticos do sensor

A curva de calibração é uma relação funcional da concentração de um analito e o seu sinal de corrente. Assim, por meio da extrapolação dessa curva, é possível obter sua inclinação, utilizada para determinar os Limites de Detecção (LOD) e Quantificação (LOQ). Sendo o LOD obtido através da relação de  $3\text{DP}/S_a$  e o LOQ determinado como  $10\text{DP}/S_a$ , sendo: DP = desvio padrão do branco e  $S_a$  = sensibilidade da curva analítica.

Para fins de investigar a interferência e/ou contribuição dos metais para uma análise destes na mesma solução, foram obtidas três curvas de calibração, sendo uma para o  $\text{Pb}^{2+}$ , uma para o  $\text{Cd}^{2+}$  e outra para o  $\text{Cd}^{2+}$  e o  $\text{Pb}^{2+}$  presentes na mesma solução. A faixa de concentração investigada foi de 2 a 1000  $\mu\text{g/L}$  para cada um dos íons metálicos. Os resultados são mostrados na Figura 25.

**Figura 24:** Curvas de calibração obtidas para: (A)  $\text{Pb}^{2+}$ ; (B)  $\text{Cd}^{2+}$  e (C)  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cd}^{2+}$  presentes na mesma solução. VOQRA obtidos em tampão acetato 0,1 M (pH 4,50).  $E_{\text{dep}} = -1,6\text{ V}$  (125 s), step = 2 mV, amplitude = 80 mV, frequência =  $5\text{ s}^{-1}$ . Onde: (■)  $\text{Pb}^{2+}$  e (●)  $\text{Cd}^{2+}$ .





Da Figura 25, observa-se que, quando analisados separadamente, os íons mostraram uma resposta linear de 123 a 962  $\mu\text{g/L}$  para o  $\text{Pb}^{2+}$  e de 156 a 962  $\mu\text{g/L}$  para o  $\text{Cd}^{2+}$ . Quando analisados juntos, o  $\text{Pb}^{2+}$  mostrou uma faixa de trabalho de 42 a 962  $\mu\text{g/L}$  e o  $\text{Cd}^{2+}$  de 156 a 962  $\mu\text{g/L}$ . Logo, a adição de  $\text{Cd}^{2+}$  fez com que a faixa de linearidade do  $\text{Pb}^{2+}$  aumentasse, e a presença do  $\text{Pb}^{2+}$  não interferiu na faixa linear do  $\text{Cd}^{2+}$ . Esse resultado mostra que o sensor eletroquímico foi sensível para ambos os íons propostos, promovendo a detecção dos metais a nível traço, sem que haja interferência considerável de um íon sobre o outro.

Com o desvio padrão do branco e os coeficientes angulares, calcularam-se os limites de quantificação e detecção, e os valores estão dispostos na Tabela 4.



**Tabela 4:** Limites de quantificação e detecção obtidos para o  $Pb^{2+}$  e o  $Cd^{2+}$  utilizando-se a VOQRA e os poli(APC)/EG.

	$Cd^{2+}$	$Cd^{2+}$ na presença de $Pb^{2+}$	$Pb^{2+}$	$Pb^{2+}$ na presença de $Cd^{2+}$
LOQ ( $\mu g/L$ )	33,7	59,2	47,3	40,4
LOD ( $\mu g/L$ )	10,1	17,8	12,7	12,1

De acordo com os dados da Tabela 4, o íon  $Cd^{2+}$  teve os limites de quantificação e detecção ligeiramente aumentados quando a detecção ocorreu na presença do  $Pb^{2+}$ . O mesmo ocorreu com o  $Pb^{2+}$ , contudo, com diferenças pouco significativas.

De forma geral, a detecção dos íons em conjunto não apresentou prejuízos significativos no sinal de resposta do  $Cd^{2+}$ , uma vez que, para amostras como efluentes e corantes, por exemplo, o limite desse metal, de acordo com a Resolução N° 430/2011 do CONAMA e a Resolução N° 79/2000 da ANVISA, é de 200  $\mu g/L$  em efluentes e 100  $mg/L$  em corantes artificiais.

Assim, o sensor pode ser aplicado em qualquer uma dessas amostras com segurança, além de poder ser empregado em amostras que requerem uma concentração menor. O mesmo se aplica aos níveis de  $Pb^{2+}$ , onde a legislação em vigor mostra uma quantidade máxima de 500  $\mu g/L$  para efluentes e 20  $mg/L$  em cosméticos.

A Tabela 5 mostra uma comparação do desempenho do sensor desenvolvido com alguns trabalhos reportados na literatura, utilizando a detecção eletroquímica. Não foram encontrados trabalhos em que o uso de filmes poliméricos foi empregado na detecção dos metais. Contudo, encontraram-se trabalho que fizeram uso de outros tipos de eletrodos e outros agentes modificadores com objetivo de determinar, simultaneamente, íons cádmio e chumbo.

Observa-se que na identificação simultânea de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ , os trabalhos de Li *et al.* (2016) e Palisoc *et al.* (2019) apresentaram um limite de detecção inferior para o  $Cd^{2+}$  quando comparados ao sensor que o presente trabalho propõe. Contudo, os limites de detecção do  $Pb^{2+}$  foram todos superiores ao que foi encontrado com a modificação do eletrodo de grafite com o ácido *p*-cumárico. Além disso, uma maior faixa linear foi obtida para o sensor desenvolvido quando comparada aos demais trabalhos. Com base nessas comparações, entendemos que o sensor eletroquímico se mostrou muito eficiente para os objetivos apresentados, tendo potencial de aplicação em análises de interesse ambiental ou comercial.

**Tabela 5:** Comparação do sensor desenvolvido com outros sensores eletroquímicos reportados na literatura para a detecção de  $Pb^{2+}$  na presença do  $Cd^{2+}$ .

<b>Eletrodo</b>	<b>Metal</b>	<b>LOD µg/L</b>	<b>Faixa Linear µg/L</b>	<b>Referência</b>
GCE/NiO	$Pb^{2+}$	16,57	41,4 a 207,2	(LI <i>et al.</i> , 2016)
	$Cd^{2+}$	7,86	22,5 a 134,9	
PGE/nanopartículas de bismuto/Nafion®	$Pb^{2+}$	31,07	10 a 150	(PALISOC <i>et al.</i> , 2019)
	$Cd^{2+}$	7,31	10 a 150	
CPE/ $TiO_2-ZrO_2$	$Pb^{2+}$	1.574,7	2072 a 2072000	(NGUYEN; LUNSFORD, 2012)
	$Cd^{2+}$	1.236,5	5621 a 1124110	
DPB/Sb	$Pb^{2+}$	25,40	50 a 500	(TOGHILL <i>et al.</i> , 2009)
	$Cd^{2+}$	38,10	100 a 500	
poli(APC)/EG	$Pb^{2+}$	12,10	41,82 a 961,88	Este trabalho.
	$Cd^{2+}$	17,80	156,3 a 961,88	

**GCE/NiO:** eletrodos de carbono vítreo modificados com NiO; **PGE/nanopartículas de bismuto/Nafion:** eletrodos de grafite de lapiseira modificados com nanopartículas de bismuto e Nafion; **CPE/ $TiO_2-ZrO_2$ :** eletrodos de pasta de carbono modificados com dióxido de titânio e dióxido de zircônio; **DPB/Sb:** eletrodos de diamante dopado com boro modificados com antimônio; **poli(APC)/EG:** eletrodo de grafite modificados com filmes poliméricos do ácido p-cumárico.

### 5.12 – Medidas de adição e recuperação

A adição e recuperação foi o método de calibração utilizado para identificar as concentrações de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  numa amostra de água da torneira, que foi contaminada com diferentes concentrações. Os dados obtidos se encontram na Tabela 6.

**Tabela 6:** Medidas dos resultados de recuperação para os íons chumbo e cádmio em amostras de água fortificadas (n=3).

<b>Amostra</b>	<b>[<math>Pb^{2+}</math>] µg/L</b>	<b>[<math>Cd^{2+}</math>] µg/L</b>	<b>%Recuperação</b>	<b>%Recuperação</b>
	<b>detectada</b>	<b>detectada</b>	<b><math>Pb^{2+}</math></b>	<b><math>Cd^{2+}</math></b>
Água	nd	nd	000	000
Água + 200 µg/L	256	248	128	124
Água + 600 µg/L	666	684	111	114
Água + 1000 µg/L	1170	990	117	99

\*nd = não detectável

Com base na Tabela 6, nota-se que a porcentagem de recuperação dos dois íons, numa mesma concentração, não sofre diferença significativa entre si. Em média, foi possível obter níveis de recuperação de 118% para o chumbo e de 112% para o cádmio.

Consideramos que tais resultados são promissores, considerando a detecção de ambos os metais a nível traço, o processo de preparo manual dos eletrodos de trabalho e as soluções que foram utilizadas para o preparo do eletrólito, as quais não foram para análises a nível traço.

O sensor desenvolvido mostrou boa sensibilidade para aplicação no monitoramento de metais pesados a níveis traço, sendo um trabalho pioneiro no grupo, pois, mesmo tendo a experiência na modificação de eletrodos com filmes poliméricos, a realização deste processo em meio básico abriu novas perspectivas de utilização desses materiais. Além disso, o projeto desenvolvido pode levar a motivação de realização de outros trabalhos neste tema, bem como o aprimoramento do processo de modificação da superfície do eletrodo de grafite.

## 6 – PERSPECTIVAS

Com bases nos resultados obtidos, e considerando os objetivos específicos propostos, podem ainda ser realizados alguns estudos para melhor entendimento e compreensão do processo de modificação do EG, bem como da interação do agente modificador com os íons metálicos. Desta forma, podemos listar:

- i) Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para os eletrodos modificados e não modificados. Tais análises não foram realizados em razão do equipamento disponível na UFVJM estar em manutenção até a data de fechamento deste trabalho;
- ii) Análises espectroscópicas de RMN e/ou FTIR para elucidar a estrutura química do material adsorvido. Especificamente, em relação as análises de FTIR, a metodologia utilizada não apresentou resultados favoráveis para a extração do material, necessitando da busca de outras propostas para realização deste tipo de análise;
- iii) Validação da metodologia proposta com a metodologia de referência;
- iv) Aplicação do sensor para a detecção dos metais em amostras reais; e
- v) Aplicação de um sistema de agitação durante a VOQRA.

Infelizmente, para os itens de ii) a v) não houve tempo hábil para realização de tais objetivos. Isso ocorreu, sobretudo, devido a pandemia causada pela Covid-19, que trouxe efeitos irreversíveis a todas as atividades realizadas no ano de 2020, sendo elas acadêmico-científicas, profissionais e/ou pessoais. Dessa forma, almeja-se que novos trabalhos possam ser desenvolvidos pelo Grupo de Eletroquímica e Nanotecnologia Aplicada (GENAp), na qual essa dissertação possa servir de motivação e/ou ponto de partida.

## 7 – CONCLUSÕES

O trabalho propôs o desenvolvimento de um sensor eletroquímico para a detecção dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  em amostras aquosas, utilizando eletrodos de grafite modificados com filmes poliméricos, obtidos através da eletropolimerização de três monômeros derivados de ácidos fenólicos, a saber: ácido *p*-cumárico (APC), ácido *p*-hidroxibenzóico (APHBZ) e ácido *p*-hidroxifenilacético (APHFA).

Dentre os monômeros estudados, os eletrodos de grafite modificados com o poli(ácido *p*-cumárico) apresentaram os melhores resultados analíticos para a identificação e quantificação de  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$ . Por meio das análises realizadas, concluímos que a eletropolimerização do monômero escolhido, bem como a dos demais monômeros empregados, quando feita em meio básico, apresentou sinais de pico dos íons mais acentuados quando comparada a eletropolimerização realizada em meio ácido.

O filme proveniente do ácido *p*-cumárico apresentou-se pouco resistivo e com baixos valores de resistência a transferência de carga, não apresentando diferenças eletroquímicas significativas com a alteração do número de ciclos de potencial. Contudo, quando a eletropolimerização foi realizada com altas concentrações do monômero, observou-se uma diminuição significativa nas correntes de oxidação dos metais. O mesmo efeito foi observado para a eletropolimerização feita em velocidades de varredura muito baixas ou muito altas. Foram otimizadas as condições de eletropolimerização do ácido *p*-cumárico, em que os melhores resultados para a detecção dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  foram aqueles filmes formados com 25 ciclos de potencial, a 50 mV/s, utilizando 2,5 mM do monômero preparado em NaOH 0,10 M, utilizando a técnica Voltametria Cíclica.

O sensor desenvolvido apresentou a possibilidade de detecção simultânea de ambos os metais sem interferência significativa de seus parâmetros analíticos como o LOD e o LOQ, apresentando limites de quantificação e detecção na ordem de  $\mu\text{g/L}$ , o que sugere potencial de aplicação, por exemplo, em amostras de efluentes e cosméticos com margem de segurança, com base nos limites de concentração estabelecidos pela legislação brasileira.

Em suma, pode-se concluir que a eletropolimerização do ácido *p*-cumárico em meio básico mostrou-se como um material promissor para a modificação de eletrodos de grafite para detecção de íons chumbo e cádmio em baixas concentrações.

## 8 – REFERÊNCIAS

- ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: conceitos e técnicas. **Revista Chemkeys**, [s. l.], n. 3, p. 1–21, 2003. Disponível em: <https://doi.org/10.20396/chemkeys.v0i3.9609>. Acesso em: 5 fev. 2021.
- BAIO, José Augusto Fragale; RAMOS, Luiz Antônio; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, p.1078-1084, 2014.
- ALLEN J. BARD; FAULKNER, Larry R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**. 2<sup>a</sup>ed. [S. l.]: Wiley, 2001.
- ANVISA. **Resolução Nº 79, de 25 de agosto de 2000**. [S. l.], 2000. Disponível em: [http://bvsm.sau.de.gov.br/bvs/sau.de/legis/anvisa/2000/rdc0079\\_28\\_08\\_2000.html](http://bvsm.sau.de.gov.br/bvs/sau.de/legis/anvisa/2000/rdc0079_28_08_2000.html). Acesso em: 2 abr. 2021.
- BATISTA, Érica Ferreira; AUGUSTO, Amanda dos Santos; PEREIRA-FILHO, Edénir Rodrigues. Determination of Cd, Co, Cr, Cu, Ni and Pb in cosmetic samples using a simple method for sample preparation. **Analytical Methods**, [s. l.], v. 7, n. 1, p. 329–335, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C4AY02484B>
- BENVIDI, Ali *et al.* Experimental and computational study of the pKa of coumaric acid derivatives. **Journal of the Chinese Chemical Society**, [s. l.], v. 66, n. 6, p. 589–593, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/jccs.201800265>
- BERGAMINI, M F *et al.* Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, [s. l.], v. 31, p. 45–52, 2006.
- BRETT, Ana Maria Coelho Ferreira Oliveira; BRETT, Christopher Michael Ashton. **Electroquímica: princípios, métodos e aplicações**. [S. l.]: Livraria Almedina, 1996.
- CALIXTO, Carolina Maria Fioramonti; SANTOS, Sidney Xavier dos; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. Eletrodo compósito à base de grafite-Araldite®: aplicações didáticas - parte II. **Química Nova**, [s. l.], v. 37, p. 367–372, 2014.
- CHEN, Min *et al.* Bioaccumulation and tolerance characteristics of a submerged plant (*Ceratophyllum demersum* L.) exposed to toxic metal lead. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 122, p. 313–321, 2015. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2015.08.007>
- CONAMA. **Resolução N. 430, de 13 de maio de 2011**. [S. l.], 2011. Disponível em: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>. Acesso em: 2 abr. 2021.
- CORRÊA, Ricardo A.M.S. *et al.* Optimization and application of electrochemical transducer for detection of specific oligonucleotide sequence for mycobacterium tuberculosis. **Biosensors**, [s. l.], v. 8, n. 3, p. 84, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/bios8030084>
- DAMOS, Flavio Santos; MENDES, Renata Kelly; KUBOTA, Lauro Tatsuo. Aplicações de

QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, [s. l.], v. 27, p. 970–979, 2004.

DE OLIVEIRA, Aline Carlos; DOS SANTOS, Sidney Xavier; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. Graphite–silicone rubber composite electrode: Preparation and possibilities of analytical application. **Talanta**, [s. l.], v. 74, n. 4, p. 1043–1049, 2008. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2007.06.033>

DESHPANDE, M V; AMALNERKAR, D P. Biosensors prepared from electrochemically-synthesized conducting polymers. **Progress in Polymer Science**, [s. l.], v. 18, n. 4, p. 623–649, 1993. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6700\(93\)90005-W](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6700(93)90005-W)

ELGRISHI, Noémie *et al.* A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. **Journal of Chemical Education**, [s. l.], v. 95, n. 2, p. 197–206, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.7b00361>

FAVARON, Regiane; ALEIXO, Luiz M. Voltammetric determination of Zn(II) in Zn-Fe alloy electroplating baths using square-wave voltammetry. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, [s. l.], v. 12, p. 173–179, 2001.

FERREIRA, L.F. *et al.* Formation of novel polymeric films derived from 4-hydroxybenzoic acid. **Materials Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 129, n. 1–2, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.03.053>

FONSECA, I; PROENÇA, L; CAPELO, S. A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão. **Corrosão e Protecção de Materiais**, [s. l.], v. 34, p. 12–21, 2015.

FURTADO, Leonardo A. *et al.* Graphite-epoxi based composite electrodes as substrate for the electrodeposition of nickel films for determination of sulfide in oil industry samples. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 7, n. 5, p. 1728–1742, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150098>

HARSÁNYI, Gábor. Polymer films in sensor applications: a review of present uses and future possibilities. **Sensor Review**, [s. l.], v. 20, n. 2, p. 98–105, 2000. Disponível em: <https://doi.org/10.1108/02602280010319169>

HARSÁNYI, Gábor. **Polymer films in Sensors Applications**. [S. l.]: CRC Press; 1st edition, 1995.

JANEIRO, Patricia *et al.* Electroanalytical Oxidation of p-Coumaric Acid. **Analytical Letters**, [s. l.], v. 40, n. 17, p. 3309–3321, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/00032710701672822>

KALIČANIN, Biljana M. Determination of very toxic metal — Cadmium in natural water samples. **Desalination**, [s. l.], v. 249, n. 1, p. 58–62, 2009. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.03.006>

KLAASSEN, Curtis. **Casarett & Doull's Toxicology: The Basic Science of Poisons**. 8a. ed. [S. l.]: McGraw-Hill Professional Publishing, 2013.

LI, Xuewu *et al.* Morphology-dependent NiO modified glassy carbon electrode surface for lead(II) and cadmium(II) detection. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 363, p. 7–12, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.011>

MACEDO, Jorge Antônio Barros de. **Águas e Águas**. 3ª EDIÇÃOed. [S. l.]: Livraria Varela, 2007. *E-book*.

MACEDO, Jorge Antônio Barros de. **Introdução a Química Ambiental**. 2a. ediçãoed. [S. l.]: CRQ-MG, 2006. *E-book*.

MANAHAN, Stanley E. **Fundamentals of Environmental Chemistry**. [S. l.: s. n.], 2001.

MEDEIROS, E S *et al.* Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 1: Introdução aos Polímeros Condutores. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, [s. l.], v. 7,2, n. 2, p. 62–77, 2012. Disponível em: [www.dema.ufcg.edu.br](http://www.dema.ufcg.edu.br). Acesso em: 5 fev. 2021.

MIRCESKI, Valentin *et al.* Square-Wave Voltammetry: A Review on the Recent Progress. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 25, n. 11, p. 2411–2422, 2013. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.201300369>

MIRCESKI, Valentin; SKRZYPEK, Sławomira; STOJANOV, Leon. Square-wave voltammetry. **ChemTexts**, [s. l.], v. 4, n. 4, p. 17, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s40828-018-0073-0>

MORAES, Márcia Vilma G. **Doenças ocupacionais: Agentes: físico, químico, biológico, ergonômico**. 2ª ediçãoed. [S. l.]: Érica, 2010.

NAVEEN, Malenahalli Halappa; GURUDATT, Nanjanagudu Ganesh; SHIM, Yoon-Bo. Applications of conducting polymer composites to electrochemical sensors: A review. **Applied Materials Today**, [s. l.], v. 9, p. 419–433, 2017. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.09.001>

NEZAMZADEH, Alireza; AMINI, Mohammad K; FAGHIHIAN, Hossein. Square-Wave Voltammetric Determination of Ascorbic Acid Based on its Electrocatalytic Oxidation at Zeolite-Modified Carbon-Paste Electrodes. **Int. J. Electrochem. Sci**, [s. l.], v. 2, p. 583–594, 2007. Disponível em: [www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org). Acesso em: 5 fev. 2021.

NGUYEN, Phuong Khanh Quoc; LUNSFORD, Suzanne K. Electrochemical response of carbon paste electrode modified with mixture of titanium dioxide/zirconium dioxide in the detection of heavy metals: Lead and cadmium. **Talanta**, [s. l.], v. 101, p. 110–121, 2012. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.talanta.2012.09.004>

NIRANJANA PRABHU, T; PRASHANTHA, K. A review on present status and future challenges of starch based polymer films and their composites in food packaging applications. **Polymer Composites**, [s. l.], v. 39, n. 7, p. 2499–2522, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pc.24236>

NORDBERG, Gunnar F. *et al.* **Handbook on the Toxicology of Metals**. 3rd Editioed. [S. l.]: Academic Press, 2007. *E-book*.



OLIVEIRA JR, Osvaldo; *et al.* **Nanoscience and its Applications**. 1st Edition. [S. l.]: Elsevier, 2017. *E-book*.

PACHECO, Wagner Felipe *et al.* Voltammetry: A brief review about concepts. **Revista Virtual de Química**, [s. l.], v. 5, n. 4, p. 516–537, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20130040>

PALISOC, Shirley *et al.* Electrochemical detection of lead and cadmium in UHT-processed milk using bismuth nanoparticles/Nafion®-modified pencil graphite electrode. **Sensing and Bio-Sensing Research**, [s. l.], v. 23, p. 100268, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.sbsr.2019.100268>

PALMA-CANDO, Alex; SCHERF, Ullrich. Electrochemically Generated Thin Films of Microporous Polymer Networks: Synthesis, Properties, and Applications. **Macromolecular Chemistry and Physics**, [s. l.], v. 217, n. 7, p. 827–841, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/macp.201500484>

PARHAM, H; RAHBAR, N. Square wave voltammetric determination of methyl parathion using ZrO<sub>2</sub>-nanoparticles modified carbon paste electrode. **Journal of Hazardous Materials**, [s. l.], v. 177, n. 1, p. 1077–1084, 2010. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.031>

RODRIGUES, Luciano Pereira *et al.* Electropolymerization of hydroxyphenylacetic acid isomers and the development of a bioelectrode for the diagnosis of bacterial meningitis. **Journal of Applied Electrochemistry**, [s. l.], v. 45, n. 12, p. 1277–1287, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0892-2>

SANTOS, Cátia da Cruz *et al.* Electropolymerization of phenol and aniline derivatives: Synthesis, characterization and application as electrochemical transducers. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, [s. l.], v. 846, p. 113163, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.05.045>

SCHUHMANN, Wolfgang *et al.* Pulse technique for the electrochemical deposition of polymer films on electrode surfaces. **Biosensors and Bioelectronics**, [s. l.], v. 12, n. 12, p. 1157–1167, 1997. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-5663\(97\)00086-9](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0956-5663(97)00086-9)

SILVA, Tatiana A.R. *et al.* Poly(4-hydroxyphenylacetic acid): A new material for immobilization of biomolecules. *In:* , 2008. **Polymer Engineering and Science**. [S. l.: s. n.], 2008. p. 1963–1970. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pen.21026>

SIMONET, Jacques; RAULT-BERTHELOT, Joëlle. Electrochemistry: A technique to form, to modify and to characterize organic conducting polymers. **Progress in Solid State Chemistry**, [s. l.], v. 21, n. 1, p. 1–48, 1991. Disponível em: [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6786\(91\)90005-K](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6786(91)90005-K)

SOUSA, Maria de Fátima Brito; DALLAN, Émerson José; BERTAZZOLI, Rodnei. Obtenção de um material adsorvente para íons de metais pesados, através da eletropolimerização de 2-mercaptopbenzimidazol à superfície de carbono vítreo reticulado. **Química Nova**, [s. l.], v. 23,

p. 326–330, 2000.

SOUZA, Djenaine de; MACHADO, Sergio A S; AVACA, Luis A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, [s. l.], v. 26, p. 81–89, 2003.

STREIBL, M; KARMAZIN, R; MOOS, R. Materials and applications of polymer films for power capacitors with special respect to nanocomposites. **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation**, [s. l.], v. 25, n. 6, p. 2429–2442, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1109/TDEI.2018.007392>

TEIXEIRA, M F S; BARSAN, M M; BRETT, C M A. Molecular engineering of a  $\pi$ -conjugated polymer film of the azo dye Bismarck Brown Y. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 103, p. 101318–101322, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/C6RA20335C>

TKACH, V. V.; NECHYPORUK, V. V. As causas do comportamento oscilatório de sistemas eletroquímicos devido a imobilização das substâncias diferentes através da polimerização eletroquímica de combinações heterocíclicas. **Ecletica Química**, [s. l.], v. 37, n. 1, p. 68–71, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.26850/1678-4618eqj.v37.1.2012.p68-71>. Acesso em: 5 fev. 2021.

TOGHILL, Kathryn E. *et al.* Electroanalytical Determination of Cadmium(II) and Lead(II) Using an Antimony Nanoparticle Modified Boron-Doped Diamond Electrode. **Electroanalysis**, [s. l.], v. 21, n. 10, p. 1113–1118, 2009. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/elan.200904547>

UMOREN, Saviour A; SOLOMON, Moses M. Protective polymeric films for industrial substrates: A critical review on past and recent applications with conducting polymers and polymer composites/nanocomposites. **Progress in Materials Science**, [s. l.], v. 104, p. 380–450, 2019. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.04.002>

VLAHOVIĆ, Milena *et al.* Plastic responses of larval mass and alkaline phosphatase to cadmium in the gypsy moth larvae. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, [s. l.], v. 72, n. 4, p. 1148–1155, 2009. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2008.03.012>

WANG, Joseph. Anodic stripping voltammetry as an analytical tool. **Environmental Science & Technology**, [s. l.], v. 16, n. 2, p. 104A-109A, 1982. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/es00096a724>

WANI, Ab Latif; ARA, Anjum; USMANI, Jawed Ahmad. Lead toxicity: a review. **Interdisciplinary Toxicology**, Berlin, v. 8, n. 2, p. 55–64, 2016. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/intox-2015-0009>

ZIYATDINOVA, Guzel; KOZLOVA, Ekaterina; BUDNIKOV, Herman. Selective electrochemical sensor based on the electropolymerized p-coumaric acid for the direct determination of l-cysteine. **Electrochimica Acta**, [s. l.], v. 270, p. 369–377, 2018. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.102>