

Desenvolvimento de sensores a base de LIG modificados para determinação de metais pesados em recursos hídricos

AMANDA A. GOMES¹; BRUNO V. LOPES²;
LUCAS M. GONÇALVES²; VICTORIA P. MONKS²; RAPHAEL D. C. BALBONI²;
NEFTALÍ L. V. CARREÑO³

¹Universidade Federal de Pelotas – gomes0205@gmail.com

²Universidade Federal de Pelotas – lopesbruno13@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – neftali@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

A crescente preocupação com a qualidade dos recursos hídricos em todo o mundo e a necessidade de monitorar e controlar a presença de metais pesados em corpos d'água têm impulsionado a pesquisa e o desenvolvimento de novas tecnologias e métodos analíticos. Nesse contexto, os sensores eletroquímicos têm emergido como uma ferramenta promissora para a detecção precisa e sensível desses poluentes ambientais críticos. Este trabalho explora a inovação e o potencial dos sensores baseados em "LIG" (Laser-Induced Graphene) modificados para a determinação de metais pesados em recursos hídricos.

A presença de metais pesados, como cobre chumbo, mercúrio, e cádmio, em concentrações significativas em rios, lagos e aquíferos representa uma ameaça significativa para o meio ambiente e para a saúde humana. Portanto, é fundamental desenvolver métodos de detecção de baixo custo-benefício para a sociedade, confiáveis e sensíveis para monitorar essas substâncias tóxicas.

Cada atividade antrópica impacta os recursos hídricos de formas específicas, onde podem-se destacar principalmente as das afluentes industriais, mineração, esgoto urbano e vazamentos de óleo o qual pode acarretar a poluição de metais pesados.

Certos metais pesados causam forte impacto na estabilidade de ecossistemas e provocam efeitos adversos nos seres humanos. Alguns desses metais são capazes de provocar efeitos tóxicos agudos e ou crônicos provocando danos no DNA, podendo ter como consequência o câncer (DU, et al., 2020). Até mesmo os elementos químicos essenciais à manutenção e ao equilíbrio da saúde, quando em excesso, tornam-se nocivos, podendo comprometer gravemente o bem-estar dos organismos.

Um método alternativo de reconhecimento de metais pesados em meio aquático são os sensores eletroquímicos, que podem ser definidos como dispositivos capazes de fornecer informações qualitativas e/ou quantitativas sobre um determinado analito através de sua interação com um elemento de reconhecimento ligado a um transdutor, este com a função de converter os sinais de reconhecimento em sinais mensuráveis e proporcionais à concentração do analito (WANJARI, et al., 2023; COSTA, et al., 2022). Estes dispositivos são normalmente compostos por três eletrodos, chamados de eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e contra eletrodo (CE), além de um eletrólito suporte e um elemento de transdução elétrica (FERNANDES LOGUERCIO, et al., 2022; ROSSATO, et al., 2022).

2. METODOLOGIA

Para criação dos sensores de grafeno, utilizamos filmes de poliimida (Kapton®), que foram colados em um substrato de polietileno e expostos à irradiação utilizando uma máquina de corte a laser de CO₂ (Router VS3020P, 40W, Visutec®). Esse laser gera temperaturas superiores a 2500 °C, o que resulta na quebra das ligações C-O, C=O e N-C da poliimida devido aos processos fototérmicos.

Os sensores eletroquímicos foram fabricados seguindo um desenho que inclui três tipos de eletrodos: o eletrodo de trabalho (ET), que tende a reagir com o analito e coletar a corrente resposta, onde no caso usamos para fazer as modificações dos sensores, o eletrodo de referência (ER) com a função de manter o potencial estabilizado, neste caso usamos a tinta Ag/ClAg ALS da BAS Inc. Tokyo Japan®, para auxiliar a modificação que é feita no sensor para a análise, e para conexão recobrimos as conexões com tinta de prata, e o contra-eletrodo (CE) que tem função de auxiliar no fluxo de elétrons com o eletrodo de trabalho. Os eletrodos ET e CE consistem unicamente em grafeno induzido por laser (LIG) e têm áreas de 12,5 e 24 mm². Por outro lado, o eletrodo de referência, com uma área de 6,25 mm², passa por um processo de modificação para fornecer um potencial elétrico fixo e bem-organizado. Isso garante a aquisição precisa dos dados provenientes do eletrodo de trabalho durante a análise.

Partículas foram depositadas pelo método de drop-casting no eletrodo de trabalho, que inicialmente continha apenas uma camada de LIG. Após a deposição, o sensor foi seco com lâmpada infravermelha para acelerar o processo.

Após foram realizados vários tipos de análises eletroquímicas como Voltametria Cíclica (VC), Cronoamperometria, Voltametria de Pulso Diferencial (VPD), usando o potenciostato (Autolab Metrohm AUT85833). Com as escolhas dos melhores parâmetros, a próxima etapa foi a realização da curva analítica para identificação do limite de detecção, ou seja, a sensibilidade.

A caracterização eletroquímica foi realizada utilizando um potenciômetro de bancada (Autolab PGSTAT302N - METROHM®). Entre as análises estava a voltametria cíclica (VC) realizada com janela de potencial de -0,8 a 0,7 V e taxa de varredura de 50 mV/s. Esta análise fornece uma visão geral dos níveis de sensibilidade e seletividade do sensor e permite a determinação da curva analítica. A análise cronoamperométrica também foi realizada em vários potenciais para determinar o melhor potencial de oxidação do cobre. E a Voltametria de Pulso Diferencial (DPV) realizada com a janela de potencial -0,8 a 0,6 V e taxa de varredura de 0,005 V/s, as técnicas de pulso parecem se apresentar como rápidas, mais sensíveis e têm melhor resolução de pico do que a voltametria de varredura linear e cíclica na abordagem analítica. O DPV é caracterizado por utilizar pulsos de amplitude fixa sobrepostos a uma rampa de potencial crescente ao eletrodo de trabalho.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram testados diferentes tipos de nanotubos, pois foi investigado na literatura sensores de carbono para identificação de cobre. Os nanotubos de carbono (CNT), podem ser definidos como estruturas cilíndricas de diâmetros nanométricos, contendo uma rede hexagonal de átomos de carbono de hibridização sp² (NEVES, et al., 2017).

Houve diversos testes de nanotubos sendo eles, ácido carboxílico de paredes múltiplas de nanotubos de carbono funcionalizado. A funcionalização de nanotubos de carbono é um processo importante que permite modificar suas propriedades químicas e físicas para aplicações específicas. A introdução de grupos carboxílicos nas superfícies dos nanotubos de carbono pode melhorar sua capacidade de interagir com outras substâncias ou permitir a ligação com moléculas específicas, tornando-os úteis em uma variedade de aplicações, incluindo nanotecnologia e sensores (CURCIO, et al., 2017).

Diante de todos os testes realizados, os nanotubos se destacaram, devido ao que se pode observar com a melhora da corrente no VC, isto quando comparado ao LIG.

Entre os nanotubos o que mais se destacou foi o ácido carboxílico de paredes múltiplas de nanotubos de carbono funcionalizado, apresentando um pico de corrente de 188 μA , o que demonstrou a segunda melhor performance foi com corrente de 170 μA . Logo a adição de nanotubos ficou melhor que apenas LIG, sendo assim escolheu-se este nanotubo como modificador dos sensores para este trabalho.

4. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudados sensores eletroquímicos para detecção de nitrato de cobre pela técnica de grafeno induzido por laser, que se destaca em relação às técnicas de detecção comerciais e convencionais, pois sua preparação é rápida, fácil e com reduzido custo de obtenção, permitindo a fabricação em larga escala.

Foi concluído a partir deste trabalho que o LIG modificado com nanotubo funcionalizado de ácido carboxílico se mostrou um bom modificador de LIG para detecção de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ em sensores eletroquímicos não enzimáticos. Que para um sensor não enzimático o sensor de LIG com nanotubo funcionalizado de ácido carboxílico possui um excelente desempenho de detecção de nitrato de cobre, até mesmo em concentrações, como no caso, onde obteve-se um limite de detecção de 1,49 μM e limite de quantificação de 4,97 μM . E a metodologia utilizada, bem como os procedimentos e parâmetros utilizados na produção e modificação dos sensores de nitrato de cobre se mostraram eficazes.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DU, Buyun et al. Environmental and human health risks from cadmium exposure near an active lead-zinc mine and a copper smelter, China. **Science of The Total Environment**, v. 720, p. 137585, 2020.

SILVA, Bruno A. da. Efeito da corrosão de tubulações de aço galvanizado na pressão de um sistema predial de distribuição de água. **Trabalho de conclusão de curso (Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil**, 2017.

WANJARI, VP, REDDY, AS, DUTTAGUPTA, SP *et al.* Biossensores eletroquímicos baseados em grafeno induzidos por laser para aplicações ambientais: uma perspectiva. **Environ Sci Pollut Res** **30**, 42643–42657 (2023).

COSTA, WALESKA RENATA PEREIRA et al. Obtenção e aplicações analíticas de eletrodos de grafeno por gravação a laser. 2022.

FERNANDES LOGUERCIO, LARA et al. Escrita direta a laser de eletrodos de poli (álcool furfurílico) /óxido de grafeno para determinação eletroquímica de ácido ascórbico. **ChemElectroChem**, v. 9, n. 17, pág. E202200334, 2022.

ROSSATO, J. H. H. OLIVEIRA, M. E.; LOPES, B. V.; GALLO, B. B.; LA ROSA, A. B.; PIVA, E.; BARBA, D.; ROSEI, F.; CARREÑO, N. L. V.; ESCOTE, M. T. A Flexible Electrochemical Biosensor Based on NdNiO₃Nanotubes for Ascorbic Acid Detection. **ACS Applied Nano Materials**, v. 5, n. 3, p. 3394–3405, 2022.

CURCIO, Sérgio Fernando. Estudo das propriedades fluorescentes da ftalocianina de hidróxido de alumínio em presença de nanotubos de carbono funcionalizados. 2017.

NEVES, Juliana Cardoso. Multifuncionalidade em compósitos poliméricos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em matriz epóxi. 2017.