



Desenvolvimento de sensor eletroquímico portátil e miniaturizado para a detecção de contaminantes emergentes em amostras de águas naturais

Palavras-Chave: Eletroanalítica, contaminantes emergentes, sensores portáteis.

Autores(as):

Tássia Heloísa da Silveira, FT – UNICAMP

Ma. Lillia Iamar Leite Maciel Gama (co-orientadora), IQ - UNICAMP

Prof. Dr. Willian Reis de Araujo (orientador), IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO:

Os contaminantes emergentes são um grupo diversificado de compostos que se tornaram uma preocupação global devido aos riscos impostos aos ecossistemas aquáticos e à saúde humana¹. A hidroquinona (HQ), por exemplo, é largamente empregada em produtos cosméticos para clareamento de pele. Por isso, é facilmente encontrada em águas residuárias de indústrias químicas e farmacêuticas devido ao descarte e/ou tratamentos inapropriados². A tartrazina (TT), é um corante amarelo da classe azo amplamente utilizado na coloração de alimentos e bebidas³. Os corantes azo, em geral, tem sua toxicidade estabelecida pelos produtos formados em sua degradação, devido às aminas aromáticas existentes e não pelo pigmento em si⁴. A cafeína (CF) é um composto psicoativo da classe das metilxantinas, altamente solúvel em água e resistente aos métodos convencionais de tratamento de água^{5,6}. Em 1996, o composto começou a ser utilizado como marcador químico de contaminação fecal advindo do esgoto doméstico⁷.

Comumente, o monitoramento de poluentes emergentes é realizado utilizando técnicas cromatográficas e espectrométricas devido ao desafio analítico imposto pela necessidade de monitoramento de baixíssimas concentrações (da ordem de ng/L)^{1,8}. No entanto, o desenvolvimento de novas tecnologias para a realização de análises e monitoramento descentralizado é bastante importante para a rápida triagem e tomada de decisão. Neste sentido, os sensores eletroquímicos vêm ganhando notoriedade, principalmente no que diz respeito às questões clínicas e ambientais por proporcionarem portabilidade, sensibilidade e seletividade adequadas, associado ao baixo custo e rapidez nas análises⁹. Neste sentido, relatamos o desenvolvimento de um sensor eletroquímico portátil e de fácil operação para a detecção de HQ, TT e CF como modelos de contaminantes emergentes.

METODOLOGIA:

Fabricação dos sensores eletroquímicos

Para a fabricação dos sensores eletroquímicos, foram utilizadas placas de circuito impresso (fenolite) recortadas em tamanho de 2,5 x 2,5 cm, as quais possuem uma camada de cobre em uma das suas superfícies, logo, fez-se necessária a remoção desta pela corrosão química. Para tanto, as placas foram submetidas a uma solução aquosa de cloreto férrico e após a remoção do cobre, as placas foram

lavadas com água e detergente e secas à temperatura ambiente (25 °C). O *design* do sistema de eletrodos foi projetado usando o CorelDraw® e cortados em papel etiqueta na impressora a laser de CO₂. Os moldes cortados foram colocados sobre a superfície do fenolite e, em seguida, os sensores eletroquímicos foram fabricados utilizando a técnica de serigrafia. Para tanto, foram pintados com tinta condutiva de carbono os eletrodos de trabalho e contra-eletródo, e o pseudo-referência com a tinta de Ag/AgCl. Posteriormente, os contatos elétricos dos eletrodos foram recobertos com tinta condutiva de prata para melhorar o contato elétrico com os conectores do potenciostato. Finalmente, foi utilizada fita de silicone (adesivo de silicone VHB-3M) para construir uma barreira que delimita a área dos eletrodos (Figura 1).

Conforme mostrado na Figura 1, as tintas condutoras foram utilizadas para fabricar os sensores em um sistema de três eletrodos sobre substratos de fenolite (rotulados como eletrodo de trabalho, WE; contra eletrodo, CE e eletrodo de referência, RE) com dimensões típicas de 1,3 cm x 0,3 cm.

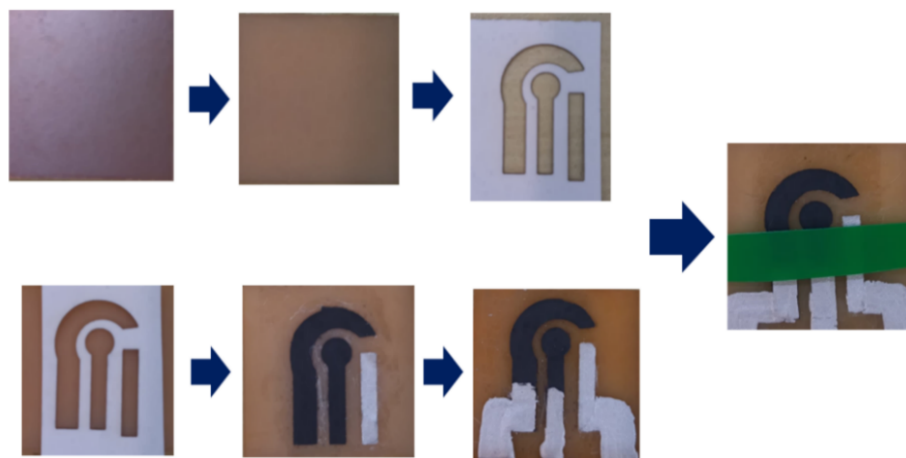


Figura 1. Esquema ilustrando as principais etapas do processo de fabricação dos dispositivos e foto real dos sensores eletroquímicos fabricados em fenolite.

Na sequência, a superfície do eletrodo de trabalho (ET) foi modificada com solução de *carbon dots* sintetizados de acordo com Kasprzyk e colaboradores⁶. Brevemente, para a síntese destes, primeiro pesou-se 1,0 g de ácido cítrico e 3,0 g de ureia, os reagentes foram transferidos para um frasco hidrotérmico de 100 mL e foram adicionados 15 mL de água deionizada. Os sólidos foram completamente dissolvidos e levados para o microondas por 5 minutos a 1000 W. O sólido formado foi deixado resfriando à temperatura ambiente por aproximadamente 1 h. Após o esfriamento, adicionou-se 50 mL de água deionizada e foi levado ao ultrassom por 30 min para a dissolução dos *carbon dots* formados. A suspensão formada foi filtrada a vácuo, com filtro de 0,27 µm e centrifugada por 30 minutos à 14.000 rpm. O sobrenadante marrom escuro foi coletado com o auxílio de uma pipeta de Pasteur e armazenado em um vidro âmbar a 4°C. Primeiramente, foram feitos testes de modificação dos sensores frente a diferentes quantidades de *carbon dots* de 1 µL a 50 µL, comparando-os com o eletrodo sem modificação. As soluções de *carbon dots* foram depositadas no eletrodo de trabalho por *drop casting* e foi deixado secando por 24 horas em temperatura ambiente. Em seguida, as medidas eletroquímicas de voltametria cíclica foram realizadas a partir de uma solução 1,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} preparada em KCl 0,1 mol L⁻¹, em faixa de potenciais de -0,2 a 0,6 V e taxa de varredura de 50 mV s⁻¹. Para avaliar a resistência à transferência de carga (R_{ct}) da sonda redox com o eletrodo impresso, utilizou-se a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para o sensor sem modificação e com modificação.

Os fenômenos de transporte de massa e carga dos dispositivos fabricados foram investigados pelo registro de voltametrias cíclicas (VC) a diferentes valores de velocidade de varreduras, na faixa de 5 a 100 mV s⁻¹. As medidas eletroquímicas de impedância foram realizadas a partir de uma solução 1,0 mmol L⁻¹ de [Fe(CN)₆]^{3-/4-} preparada em KCl 0,1 mol L⁻¹ aplicando um sinal sinusoidal numa faixa de

frequências de 10^5 a 10^{-1} Hz com amplitude de 10 mV. Todas as medidas foram realizadas em triplicata e a temperatura ambiente (25 ± 3) °C. As caracterizações voltamétricas dos 3 analitos foi realizada por meio da técnica de VC em diferentes valores de pH (2,0 a 12,0) usando soluções tampão Britton-Robinson (TBR). Sob as condições ótimas (TBR 0,1M, pH=2,0).

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para verificar a eficiência da modificação com os *carbon dots*, foram realizadas medidas de VC utilizando a sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$, Figura 2A. Nota-se uma melhora significativa nas intensidades de corrente de redução e oxidação quando o ET foi modificado com 5 μL (condição ótima). Observou-se que os VCs do $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ apresentaram valores de separação de picos (ΔE_p) de 172 mV para o eletrodo sem modificação, e ΔE_p de 143 mV para o eletrodo modificado. O gráfico de Nyquist (Figura 2b) apresenta os resultados da EIE obtidos nas mesmas condições. A EIS foi utilizada para investigar as propriedades de resistência à transferência de carga e capacitância do material eletrodico.

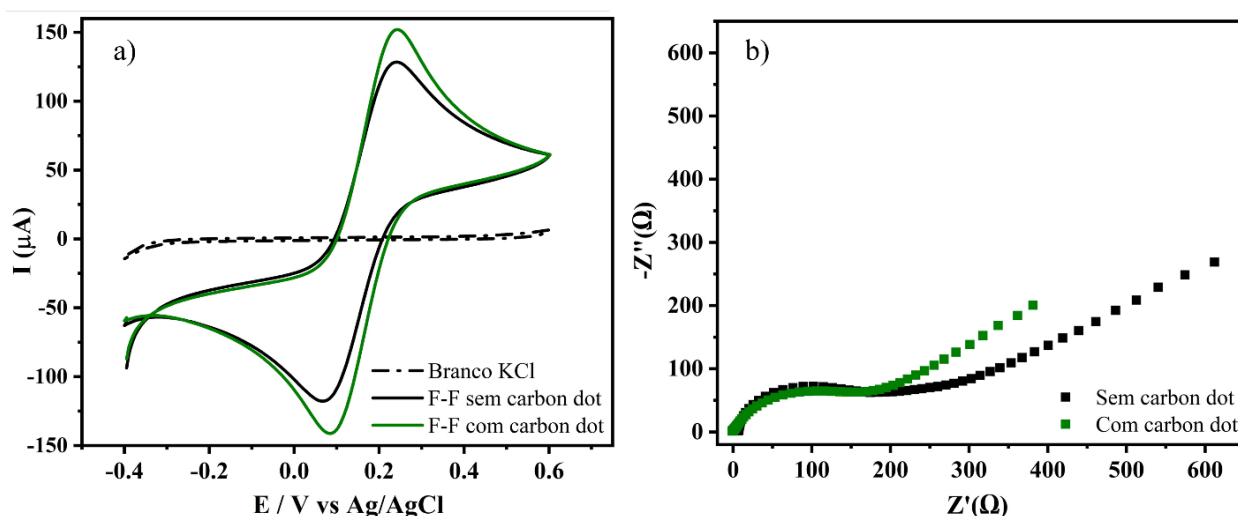


Figura 2. a) Voltamogramas cíclicos obtidos em solução contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferri/ferrocianeto de potássio com potenciais variando de $-0,2$ a $0,6$ V, linha preta sem modificação e linha verde com modificação, b) gráfico de Nyquist obtidos do eletrodo não modificado (quadrados pretos) e modificados (quadrados verdes) usando a mesma solução redox de a).

Usando o *fitting* da região semi-circular no gráfico de Nyquist, o valor de R_{CT} médio obtido para o eletrodo foi de 213Ω para o sensor sem modificação e 201Ω para o sensor modificado. O experimento foi realizado na condição de potencial de circuito aberto (OCP igual a $0,229 \text{ V}$). Estes resultados demonstram a importância da modificação e controle da funcionalização da superfície do eletrodo para melhorar as propriedades redox¹⁰.

Os VCs da Figura 3a ilustram a transferência de elétrons entre o eletrodo e a sonda redox com a redução e oxidação correspondentes das espécies para diferentes valores de velocidade de varredura. Observa-se a partir dos perfis de voltametria que o $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ apresentou um valor de ΔE_p igual a 149 mV (± 83) na faixa de velocidades de varredura de 5 a 100 mV s^{-1} .

Nota-se na Figura 3b, a boa linearidade dos valores de corrente de pico com a raiz quadrada da velocidade de varredura, conforme equação de Randles-Sevcik, demonstrando que o fenômeno de transporte de massa no dispositivo fabricado é limitado pela difusão, similarmente a uma célula eletroquímica convencional.

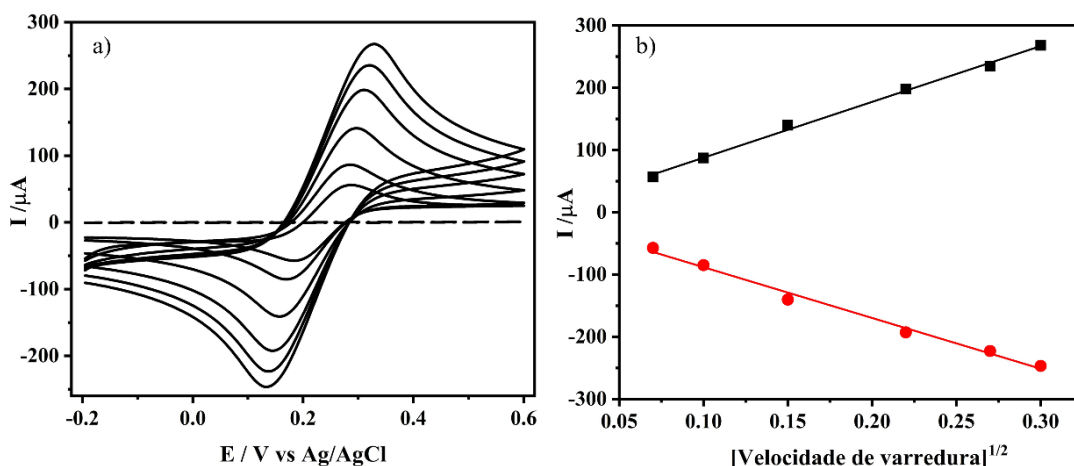


Figura 3. a) Voltamogramas cíclicos obtidos em solução contendo $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ de ferri/ferrocianeto de potássio com potenciais variando de $-0,2$ a $0,6 \text{ V}$, em diferentes velocidades de varredura $5, 10, 25, 50, 75$ e 100 mV s^{-1} b) gráfico de corrente de pico (I_p) anódica e catódica versus a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$).

Com a utilização do eletrodo de trabalho confeccionado a partir de tinta de carbono, foi estudado o efeito do pH no comportamento eletroquímico (oxidação ou redução) dos compostos tartrazina $1,0 \text{ mmol/L}^{-1}$, hidroquinona $100,0 \text{ } \mu\text{mol/L}^{-1}$ e cafeína $100,0 \text{ } \mu\text{mol/L}^{-1}$. Para isso, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica na faixa de potenciais $-0,1 \text{ V}$ a $1,1 \text{ V}$ para tartrazina, $-0,5 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ para hidroquinona e $0,4 \text{ V}$ a $1,4 \text{ V}$ para cafeína, com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} em solução TBR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ variando o pH entre $2,0$ e $12,0$.

A Figura 4 apresenta o efeito do pH no comportamento eletroquímico da cafeína, tartrazina e hidroquinona, respectivamente. Os resultados indicam que os processos de oxidação das 3 espécies são facilitados com o aumento do pH, isto é, deslocam-se para menores valores de potenciais com o aumento do pH. No entanto, as condições ácidas proporcionaram maiores detectabilidades para todos os analitos, uma vez que apresentaram picos de correntes mais definidos e intensos.

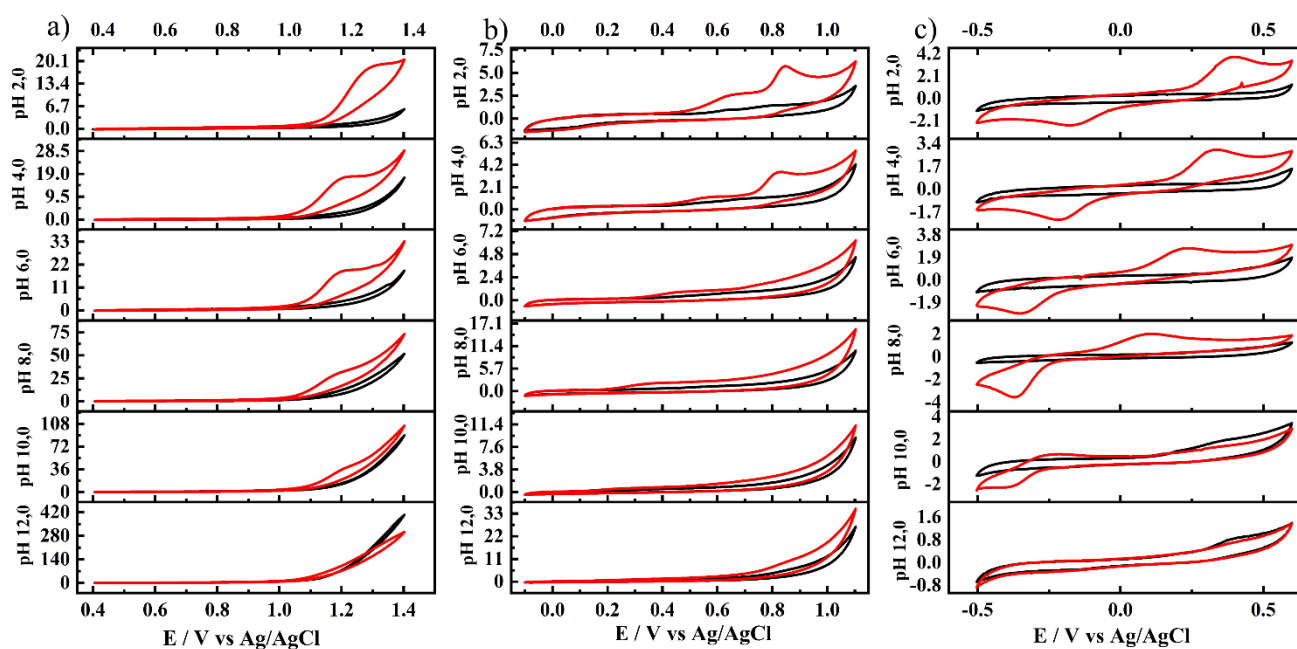


Figura 4. Voltamogramas cíclicos para o sensor fabricado em placa de fenolite, na ausência (linhas pretas) e na presença (linhas vermelhas) de (a) $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ cafeína, (b) $1,0 \text{ mmol L}^{-1}$ tartrazina e (c) $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de hidroquinona. Velocidades de varredura de 50 mV s^{-1} .

Vale destacar que do ponto de vista eletroquímico, parece ser possível a detecção simultânea das 3 espécies, uma vez que apresentam processos redox em regiões distintas de potenciais, sendo a cafeína por volta de 1,2V, a tartrazina apresentou dois processos irreversíveis por volta de 0,6V e 0,8V e a hidroquinona por volta de 0,35V. Assim, as próximas etapas do projeto visam verificar a possibilidade de detecção simultânea destas espécies.

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS:

Foi possível, até o momento, a fabricação, modificação e caracterização eletroquímica dos sensores impressos de baixo custo para a detecção de poluentes emergentes. Realizou-se estudos de caracterização redox de cada composto (tartrazina, hidroquinona e cafeína). Os próximos passos serão a caracterização físico-química dos sensores, por meio das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para verificar a morfologia do material e a espectroscopia Raman para compreender um pouco mais das características do material carbonáceo utilizando como ET. Serão realizadas as otimizações de métodos de voltametria de pulso diferencial para construção das curvas analíticas para cada espécie, bem como avaliar a possibilidade de análise simultânea dos compostos visando o monitoramento e triagem rápida destes contaminantes emergentes nas saídas de efluentes. Por fim, os dispositivos serão testados quanto a reprodutibilidade e repetibilidade das análises, assim como a identificação de possíveis interferentes do método.

AGRADECIMENTOS:

Agradecemos o fomento a esta pesquisa concedido pelo CNPq e as demais agências de fomento (CAPES e Fapesp - Processos: 2022/03250-7 e 2018/08782-1) pelo suporte direto ou indireto a este projeto.

BIBLIOGRAFIA:

1. Montagner CC, Vidal C, Acayaba R. Contaminantes emergentes em matrizes aquáticas do Brasil: cenário atual e aspectos analíticos, ecotoxicológicos e regulatórios. *Quim Nova*. Published online July 11, 2017. doi:10.21577/0100-4042.20170091
2. Teodosio JR. Estudo e otimização do processo de tratamento de efluentes líquidos contendo hidroquinona por processo oxidativos avançado com peróxido de hidrogênio. <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/16892>
3. Freitas M.S. Corante artificial amarelo tartrazina: uma revisão das propriedades e análises de quantificação. *Acta Tecnológica*. 2013;7(2):65-72. doi:10.35818/acta.v7i2.90
4. Silva J da, Fracacio R. Toxicological and ecotoxicological aspects of tartrazine yellow food dye: a literature review. *Rev Bras Ciências Ambient*. 2020;56(1):137-151. doi:10.5327/Z21769478746
5. Mizukawa A, Filippe TC, Peixoto LOM, Scipioni B, Leonardi IR, Azevedo JCR de. Caffeine as a chemical tracer for contamination of urban rivers. *RBRH*. 2019;24. doi:10.1590/2318-0331.241920180184
6. Vélez VPP, Esquivel-Hernández G, Cipriani-Avila I, et al. Emerging Contaminants in Trans-American Waters. *Ambient e Agua - An Interdiscip J Appl Sci*. 2019;14(6):1. doi:10.4136/ambi-agua.2436
7. Gardinali PR, Zhao X. Trace determination of caffeine in surface water samples by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry (LC-APCI-MS). *Environ Int*. 2002;28(6):521-528. doi:10.1016/S0160-4120(02)00080-6
8. Dimpe KM, Nomngongo PN. Current sample preparation methodologies for analysis of emerging pollutants in different environmental matrices. *TrAC Trends Anal Chem*. 2016;82:199-207. doi:10.1016/j.trac.2016.05.023
9. Hassan MH, Khan R, Andreescu S. Advances in electrochemical detection methods for measuring contaminants of emerging concerns. *Electrochem Sci Adv*. 2022;2(6). doi:10.1002/elsa.202100184
10. Rana A, Baig N, Saleh TA. Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review. *J Electroanal Chem*. 2019;833:313-332. doi:10.1016/j.jelechem.2018.12.019