



## Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais 2020

### Construção de sensores eletroquímicos impressos com caneta 3D para determinação dos metais cádmio e chumbo

Fabiano Mendonça de Oliveira<sup>1</sup>, Edmar Isaias de Melo<sup>1</sup>, Rodrigo Amorim Bezerra da Silva<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de Uberlândia, Monte Carmelo, MG (mendonca\_fabiano@ufu.br)

**RESUMO:** Os metais pesados podem provocar danos à saúde dos seres vivos e ao meio ambiente, quando presentes em rios, solos e alimentos. A determinação de metais geralmente é realizada por técnicas espectroscópicas, que apresentam limitações como, elevado custo de aquisição e manutenção de equipamento. As técnicas eletroanalíticas são alternativas interessantes, devido ao baixo custo, facilidade e portabilidade dos instrumentos. Aliada as técnicas eletroanalíticas a impressão 3D vem revolucionando o desenvolvimento de dispositivos eletroquímicos. Nesse trabalho propõe-se a eletroanálise dos metais cádmio e chumbo empregando um sensor eletroquímico construído com uma caneta 3D. A caneta 3D atuou na extrusão de filamento condutor de negro de fumo e ácido polilático no interior de moldes criados em uma placa de fenolite/cobre. Em seguida, os dispositivos foram polidos com lixa d'água e submetidos a ativação eletroquímica em solução de hidróxido de sódio. O desempenho analítico foi avaliado para a determinação simultânea de íons  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  utilizando a detecção por voltametria de redissolução anódica por onda quadrada, na qual foram obtidos baixos limites de detecção ( $11,24$  e  $2,48 \mu g L^{-1}$  para  $Cd^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , respectivamente). O sensor apresentou resultados promissores na determinação destes metais em águas uma vez que apresentou limites de detecção inferiores aos requeridos pela legislação ambiental brasileira. O sensor apresenta baixo custo (~R\$ 0,50) e pode ser reutilizado várias vezes mediante um novo tratamento. Além disso, a caneta 3D é um instrumento mais portátil e barato que as impressoras 3D.

**Palavras-chave:** caneta de desenho 3D, eletrodo de carbono, manufatura aditiva.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, a contaminação ambiental por metais pesados tem gerado preocupação em toda comunidade científica e na sociedade, visto que tais elementos são substâncias não biodegradáveis, bioacumulativas e altamente tóxicas. A exposição humana a estes metais tem aumentado drasticamente em virtude do uso destes



## Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais 2020

elementos em vários setores produtivos, com destaque na indústria, agricultura e aplicações tecnológicas (BAIRD *et. al.*, 2011).

A determinação de metais geralmente é realizada por técnicas espectroscópicas. Essas técnicas podem apresentar limitações como, elevado custo de aquisição e manutenção do equipamento, bem como elevado tempo de análise (WANG *et. al.*, 2012). Neste sentido, as técnicas eletroanalíticas são alternativas interessantes em relação aos métodos oficiais na determinação de vários metais pesados, devido ao menor custo, portabilidade dos instrumentos, além de menores tempos de análise.

A impressão 3D tem revolucionado a fabricação de dispositivos em inúmeras áreas, sendo a tecnologia por modelagem de deposição fundida a mais popular, devido ao reduzido custo. Na Química Analítica, tem sido aplicada na construção de novos microdispositivos (microfluídicos, espectroscópicos e eletroquímicos etc.) aplicáveis em análises farmacêuticas, forenses, clínicas e ambientais (OLIVEIRA *et. al.*, 2020).

Nesse trabalho é proposto um novo sensor eletroquímico portátil e de baixo custo, composto por um filamento condutor extrudado em uma caneta 3D e utilizando outros materiais alternativos, sendo avaliado para a determinação de cádmio e chumbo, almejando futura eletroanálise destes metais pesados em águas naturais.

### MATERIAL E MÉTODOS

As soluções foram preparadas com água deionizada de alta pureza (resistividade  $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) obtida de um sistema de purificação de água Milli-Q e reagentes de grau analítico. Todas as medidas eletroquímicas foram conduzidas em um potenciostato portátil / galvanostato / EIS pocketSTAT, interfaceado à um microcomputador e controlado pelo software IviumSoft™. O sensor eletroquímico foi fabricado utilizando materiais e instrumentos de baixo custo, como: placa de fenolite, microretífica, adesivo epóxi, filamento condutor de negro de fumo e ácido polilático (CB / PLA) e uma caneta 3D. A Figura 1, mostra as etapas de fabricação do eletrodo. Uma placa de fenolite/cobre foi cortada em pequenos pedaços (1,3 x 2,8 cm) (1) e perfurada ( $\text{Ø} \pm 3 \text{ mm}$ ) utilizando uma microretífica (2). Posteriormente, o orifício foi preenchido com o filamento CB/PLA fundido e extrudado a 210 °C na caneta 3D (Kuman, 3D Painting Pen) (3). Por último o sensor foi polido mecanicamente com lixa d'água (granulometria 200, 400 e 1200) e tratamento eletroquimicamente (+1,4 V/160s e -1,0 V/160s) em meio de solução de NaOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>, para a homogeneização da superfície e remoção parcial do polímero isolante PLA (4). O eletrodo foi fixado a uma placa de cobre maior e colada com adesivo epóxi, para fazer o contato elétrico e evitar a entrada da solução (5).

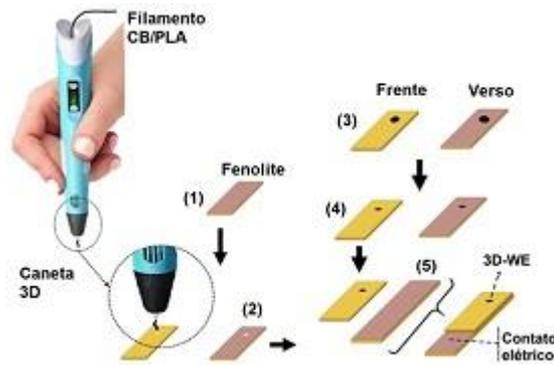


Figura 1. Representação esquemática do processo de construção do sensor (3D-WE).

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A voltametria de redissolução anódica por onda quadrada (SWASV) foi utilizada para a determinação de metais cádmio e chumbo. A Figura 2, apresenta os registros obtidos por SWASV para a detecção simultânea de íons  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  no sensor proposto e respectivas curvas de calibração. Os picos voltamétricos mostraram resolução satisfatória ( $E_{\text{Cd}} = -0,81 \text{ V}$ ;  $E_{\text{Pb}} = -0,58 \text{ V}$ ) e bons coeficientes de correlação linear ( $R^2 > 0,97$ ) na faixa de concentração avaliada ( $20,0$  a  $320,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ). Além disso, apresentou um baixo desvio padrão relativo para vinte medições sucessivas de solução contendo  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de ambos  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  (1,4 e 5,9%, respectivamente).

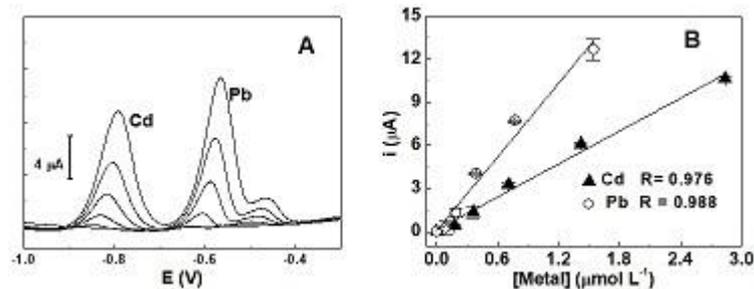


Figura 2. (A) Registros obtidos por SWASV para diferentes concentrações de  $\text{Cd}^{2+}$  ( $0,18$  a  $2,84 \mu\text{mol L}^{-1}$ ) e  $\text{Pb}^{2+}$  ( $0,10$  a  $1,57 \mu\text{mol L}^{-1}$ ). (B) Curvas analíticas de calibração. Potencial de deposição:  $-1,3 \text{ V}$ , Tempo de deposição:  $150 \text{ s}$ , Step:  $1 \text{ mV}$ , Amplitude:  $40 \text{ mV}$ , Frequência:  $10 \text{ Hz}$ . Eletrólito: Tampão acetato  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

A partir dos resultados da Figura 2, foram estimadas algumas características analíticas para cada metal (Tabela 1). Conforme apresentado, o sensor impresso por caneta 3D pode ser aplicado para monitorar íons metálicos ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) em efluentes industriais, uma vez que os valores dos limites de detecção obtidos atingem os valores máximos de concentração permitidos pela legislação ambiental brasileira (CONAMA, 2011), estabelecidos em  $200$  e  $500 \mu\text{g L}^{-1}$  para  $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , respectivamente.



## Simpósio de Ciências Agrárias e Ambientais 2020

Tabela 1. Características analíticas do sensor impresso utilizando a caneta 3D para determinação de metais pesados ( $\text{Cd}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ).

Parâmetros analíticos	3D-WE / SWASV / $\text{Cd}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$
Sensibilidade ( $\mu\text{A } \mu\text{mol L}^{-1}$ )	3,81 e 8,52
LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )*	11,24 e 2,48
Faixa linear de concentração ( $\mu\text{mol L}^{-1}$ )	0,18 - 2,84 e 0,10 - 1,57
$R^2$	0,976 e 0,988
Repetibilidade (RSD %)	1,4 e 5,9 (n = 20) para $100 \mu\text{g L}^{-1}$

\*O LOD (Limite de detecção) foi calculado como  $3 \text{SD}_B / S$ , onde  $\text{SD}_B$  é o desvio padrão das amostras em branco (n = 10) e S a sensibilidade (inclinação) da curva analítica.

O dispositivo apresentou respostas bastante estáveis podendo ser utilizado em várias medidas. Entretanto, caso a superfície do eletrodo seja contaminada por influência da matriz, um novo tratamento renova a sua superfície, reestabelecendo a resposta inicial. Além disso, a caneta 3D é uma ferramenta mais portátil e menos dispendiosa do que uma impressora 3D (~ R\$ 100 vs. R\$ 2000, respectivamente).

## CONCLUSÕES

A caneta 3D foi adequada na construção de sensores eletroquímicos impressos, considerando sua portabilidade, simplicidade e baixo custo. Os resultados demonstraram que os sensores impressos em 3D são promissores para a eletroanálise os íons cádmio e chumbo em amostras ambientais, mostrando-se uma alternativa viável aos métodos analíticos normalmente utilizados.

## REFERÊNCIAS

- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. Porto Alegre: Bookman, 4 ed. 2011, 844 p.
- CONAMA. **Parâmetros brasileiros para lançamento de efluentes em corpos d'água, Resolução N° 430**. Disponível em: <[www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646](http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646)> Acesso em: 17/06/2020.
- OLIVEIRA, F. M.; MELO, E. I.; SILVA, R. A. B. 3D Pen: A low-cost and portable tool for manufacture of 3D-printed sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 321, 128528, 2020.
- WANG, Y.; GAO, S.; ZANG, X.; LI, J.; MA, J. Graphene-based solid-phase extraction combined with flame atomic absorption spectrometry for a sensitive determination of trace amounts of lead in environmental water and vegetable samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 716, p. 112-118, 2012.