



DETECÇÃO ELETROQUÍMICA DE METAIS EM AMOSTRAS DE SOLO COM SENSOR DE BAIXO CUSTO

Cristina Silva Cunha¹, Fabiano Mendonça de Oliveira ², Rodrigo Amorim Bezerra da Silva³, Edmar Isaias de Melo⁴

¹ Instituto de Ciências Agrárias (ICIAG), Monte Carmelo, Minas Gerais (cunhascris@gmail.com); ^{2,3,4} Instituto de Química (IQ), Uberlândia, Minas Gerais

RESUMO: O desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de metais pesados em amostras ambientais é de fundamental importância para reduzir diversos problemas ambientais, de saúde pública e potenciais contaminações de todo ecossistema. Dessa forma, o objetivo do trabalho foi desenvolver um eletrodo de trabalho (3D-WE Tip) de baixo custo e, aplicá-lo na quantificação do metal zinco em amostras de solo, por meio da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV). O eletrodo foi fabricado usando uma caneta 3D, que extrudou um composto condutor de negro de fumo (CB) e ácido polilático (PLA) em ponteira de micropipeta. Os eletrodos foram submetidos a polimento manual e ativação eletroquímica por amperometria. A viabilidade analítica foi avaliada para a detecção de zinco por SWV. Afim de obter melhor resposta do sensor 3D-WE Tip, otimizou-se os parâmetros da técnica de SWV. Em condições otimizadas curvas de adição padrão para amostras de solo enriquecidas com diferentes concentrações de solução padrão de Zn^{2+} , foram construídas. Para validar a resposta obtida pelo sensor, as amostras foram analisadas por Espectrometria de Absorção Atômica por chama (FAAS). Verificou-se que cada amostra avaliada apresentou curvas de adição padrão com perfil linear e coeficientes de determinação linear (R^2) de 0,999. O método eletroquímico apresentou precisão e exatidão comparáveis ao método espectrofotométrico, e erro relativo menor que 6,5%. O método eletroquímico mostrou-se eficaz para a determinação do teor de zinco em amostras de solo, configurando uma alternativa de baixo custo com desempenho analítico semelhante a metodologia por espectrofotometria de absorção atômica por chama.

PALAVRAS-CHAVE: caneta 3D, metal pesado, eletroanálise

INTRODUÇÃO

Apesar de alguns metais serem essenciais para o desenvolvimento dos animais e vegetais, quando encontrados em grandes quantidades podem provocar efeitos tóxicos nos seres vivos. Além disso, esses metais são substâncias não biodegradáveis, bioacumulativas e altamente tóxicas (OLIVEIRA *et al.* 2020).



Sendo assim, o monitoramento de suas concentrações é extremamente necessário além de ser uma etapa do desenvolvimento de métodos de remediação do ambiente, identificando fontes poluidoras e sua propagação no ambiente (FONSECA, 2016).

A determinação de metais em geral, é feita por técnicas espectroscópicas. Todavia, essas técnicas podem apresentar algumas limitações como, elevado custo de aquisição e manutenção do equipamento (OLIVEIRA *et al.* 2020). Dessa forma, as técnicas eletroanalíticas são alternativas interessantes em relação aos métodos oficiais na determinação de vários metais pesados, em função de seu menor custo, a portabilidade dos instrumentos, além de menores tempos de análise (OLIVEIRA *et al.* 2020).

Nesse sentido, o objetivo do presente trabalho foi desenvolver um eletrodo de trabalho (3D-WE Tip) de baixo custo, composto por um filamento condutor extrudado por uma caneta 3D em uma ponteira de micropipeta e aplicá-lo na quantificação do metal zinco em amostras de solo, por meio da técnica de voltametria de onda quadrada (SWV)

MATERIAL E MÉTODOS

O eletrodo de trabalho (3D-WE Tip) foi fabricado, utilizando materiais de baixo, tais como: ponteira de micropipeta (20 a 200 μ L), adesivo epóxi (Araldite® Hobby 10 min, Tekbond), fio flexível de cobre espessura 1,5 mm ($\varnothing = 3,0$ mm), fio de estanho para solda eletrônica, ferro de solda eletrônico e caneta 3D FDM Kuman (Shenzhen, China). O eletrodo foi construído conforme ilustrado na Figura 1.

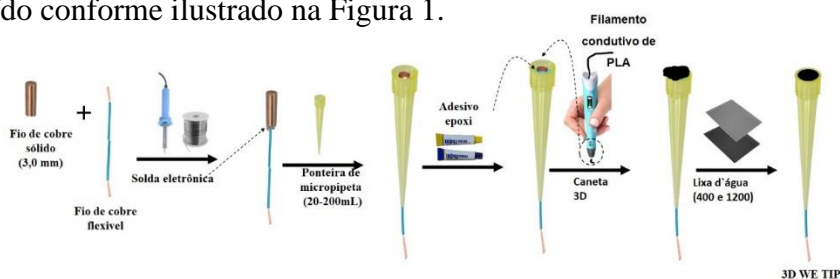


Figura 1. Representação esquemática do processo de construção de 3D-WE Tip.

Após construção do sensor 3D-WE Tip, foi realizada otimização dos parâmetros da técnica de SWV. Foram otimizadas as condições: step (1, 4, 8 e 12 mV), amplitude de pulso (10, 20, 30, 40 mV), frequência (10, 20, 30 e 40 Hz), tempo de deposição (60, 90, 120, 180, 240 e 300 s) e potencial de deposição (-1,1; -1,2; -1,3 e -1,4 V), em tampão acetato de sódio



0,05 mol L⁻¹ (pH 4,86), solução de 50 µg L⁻¹ de zinco e 1000 mg L⁻¹ de mercúrio, sob agitação magnética. A viabilidade do sensor para determinação de Zn²⁺ em amostras de solo foi avaliada por adição padrão, onde diferentes extratos de solo, obtidos em solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ (WEAR; SOMMER, 1948), foram dopados com concentrações crescentes de Zn²⁺ (0; 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0 µmol L⁻¹ de Zn²⁺). As amostras de solo também foram avaliadas pela espectrofotometria de absorção atômica por chama (FAAS) e os resultados comparados pelo método utilizando o sensor eletroquímica, utilizando o software R.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A voltametria de onda quadrada (SWV) foi utilizada para a determinação de Zn²⁺ (Figura 1A) onde verifica-se picos voltamétricos com resolução satisfatória ($E_{Zn} = -1,07$ V) cuja a intensidade de corrente elétrica apresenta variação linear em função da concentração do Zn²⁺. A figura 1B, ilustra a curva de adição padrão para uma das amostras de solo enriquecidas com diferentes níveis de concentração de solução padrão de Zn²⁺, sendo que cada amostra avaliada apresentou curvas de adição padrão com esse perfil linear e coeficientes de determinação linear (R^2) de 0,999.

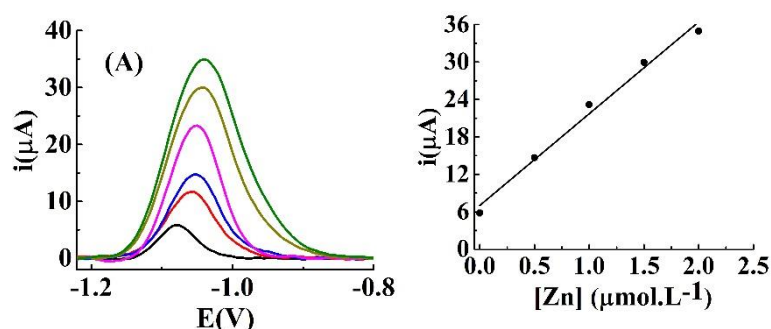


Figura 1. (A) Voltamogramas de onda quadrada; (B) Curva de adição padrão para uma das quatro amostras de solo avaliada (B). Parâmetros de SWV utilizados: Potencial de deposição: -1,4 V, Tempo de deposição: 180 s, Step: 5 mV, Amplitude: 30 mV, Frequência: 30 Hz

Os resultados da concentração de Zn²⁺ nas amostras de solo, obtidas pelo método eletroquímico (EQ), utilizando sensor de baixo custo 3D WE-TIP, e método espectrofotométrico estão apresentados na tabela 1.



Tabela 1. Comparação dos resultados da concentração de Zn^{2+} determinada em amostras de solo pelo método eletroquímico (EQ) e método Espectrofotométrico (FAAS).

Amostra de solo	EQ	FAAS	E (%)
A	22,63 (\pm 6,03)	23,28 (\pm 5,71)	-2,8
B	16,57 (\pm 4,41)	16,54 (\pm 2,67)	+0,2
C	16,61 (\pm 6,57)	15,64 (\pm 3,56)	+6,2

E (%) = $(EQ - FAAS) / FAAS \times 100$; Amostra A: $F_{calc} (S_{EQ}^2/S_{FAAS}^2) = 1,2411$, $F_{Crítico} = 19,00$ (nível de confiança de 95%; $n = 3$); $T_{Crítico} = 4,303$. $T_{calc} = 0,1327$ (nível de confiança de 95%; $n = 3$).

Pelo teste F ao nível de confiança de 95%, verificou-se que o método eletroquímico apresentou precisão comparável ao método Espectrofotométrico, pois os valores do $F_{calculado} < F_{tabelado}$ para um nível de confiabilidade de 0,05. Com o teste t para comparação das médias verificou-se que o método proposto apresentou resultados de concentração de Zn^{2+} , comparáveis ao método espectrofotométrico, pois os valores de $T_{calculado} < T_{tabelado}$ para um nível de confiabilidade de 0,05, indicando que o método eletroquímico apresenta exatidão comparável ao método espectrofotométrico, onde todos os resultados da concentração de Zn^{2+} obtidas pelo método eletroquímico, apresentaram um erro relativo menor que 6,5%.

CONCLUSÕES

O método eletroquímico, utilizando o sensor 3D-WE Tip, mostrou-se eficaz para a determinação do teor de zinco em amostras de solo, configurando uma alternativa de baixo custo com desempenho analítico semelhante a metodologia por espectrofotometria de absorção atômica por chama.

REFERÊNCIAS

- FONSECA, W. T. Determinação voltamétrica de zinco empregando eletrodos quimicamente modificados com bismuto. 2016.
- 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.
- WEAR, J. I.; SOMMER, A. L. Acid-Extractable Zinc of Soils in Relation to the Occurrence of Zinc-Deficiency Symptoms of Corn: a Method of Analysis. **Soil Science Society of America Journal**, v. 12, n. C, p. 143-144, 1948.