

Eletrodos modificados com derivados de calixareno para determinação de chumbo em água

Igor Salustiano B. Costa (G)*¹; Rafael M. Silva (PG)¹; Guilherme M. Fernandes (PG)²; Luan R. Pinheiro (PG)²; Cleiton M. da Silva (PQ)²; Ângelo de Fátima (PQ)²; Tiago A. Silva (PQ)¹

igor.s.costa@ufv.br. ¹Universidade Federal de Viçosa (UFV) e ²Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

RESUMO

Metais pesados como o chumbo podem causar danos ao organismo quando ingeridos, desta forma, técnicas para detectar e quantificar sua presença em água vem sendo vastamente pesquisadas. Dentre essas técnicas se destacam as eletroquímicas pela alta sensibilidade, rapidez e seletividade. Nesse contexto, os calixarenos vêm sendo estudados para modificar eletrodos com o intuito de melhorar o sinal analítico. Desta forma, esse trabalho teve como objetivo modificar eletrodos de pasta de carbono (CPE) com diferentes Calix[4]arenos para detectar íon chumbo em amostras de água, usando a voltametria de redissolução anódica adsorptiva com pulso diferencial (DPAdASV, do inglês: “Differential Pulse Adsorptive Anodic Stripping Voltammetry”) como técnica eletroanalítica. Os resultados mostraram que o calixareno GM05 foi o mais promissor para detecção deste íon metálico. Além disso, foram obtidos excelentes parâmetros analíticos bem como recuperações próximas de 100% em amostra de água de torneira. Esses resultados destacam o potencial dos calixarenos combinados as técnicas eletroanalíticas para determinação de Pb²⁺.

Palavras-chave: Voltametria, sensores eletroquímicos, Metais pesados.

Introdução

Metais pesados são definidos como elementos metálicos com alta densidade e comumente tóxicos. Dentre esses elementos se destaca o chumbo, que atualmente, apesar de suas diversas aplicações, se encontra em desuso dado sua capacidade de causar danos graves aos rins, fígado, sistema nervoso central, entre outros(1). Tendo em vista o perigo que o contato com este íon metálico representa, o ministério da saúde por meio da Portaria GM/MS N° 888, de 4 de maio de 2021 estabeleceu que a concentração de chumbo em água potável deve ser menor que 0,01 mgL⁻¹ ou 0,048 µmol L⁻¹.

Deste modo, técnicas para a detecção de chumbo se fazem necessárias. Nesse contexto, os métodos eletroquímicos se destacam pela boa sensibilidade, baixo tempo de análise e menor custo(2). Nesse sentido, os calix[n]arenos estão sendo reportados na literatura pela sua capacidade de detectar seletivamente diversos metais. E isso é explicado pelo seu formato de cesto e cavidades ricas em elétrons que são capazes de formar complexos com íons metálicos de tamanho compatível, a depender dos grupos ligantes nos anéis(3). Sendo assim, este trabalho teve como objetivo utilizar diferentes calix[n]arenos (Figura 1) como modificadores de eletrodo de pasta de carbono(CPE, do inglês: Carbon Paste Electrode) para determinação de íons chumbo em amostra de água de torneira.

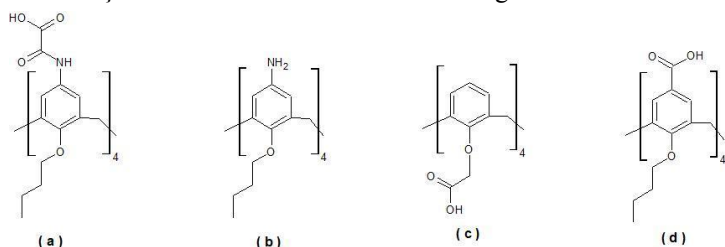


Figura 1. Calix[4]arenos utilizados como modificadores de eletrodo (a) GM05, (b) GM46, (c) GM78 e (d) GM81.

Experimental

2.1. Preparo dos eletrodos de trabalho :

Inicialmente, foi preparada a pasta sem nenhuma modificação, sendo constituída por 30%(m/m) de óleo mineral e 70% (m/m) de grafite. Já nas pastas modificadas com os calix[4]arenos, 15%(m/m) do calix[4]areno modificador foi empregada, substituindo parte do grafite. A mistura foi homogeneizada em um almofariz de agar por 20 min.

Posteriormente, o preparo dos eletrodos de trabalho foi feito inserindo a respectiva pasta em uma seringa adaptada com um bastão de cobre. A superfície do eletrodo foi alisada utilizando-se uma folha de papel A4 fazendo movimento de oito sobre ela cerca de 100 vezes ou até que a superfície ficasse suficientemente uniforme. Com isso, foram formados os seguintes eletrodos de trabalho: CPE; GM05/CPE; GM46/CPE; GM78/CPE e GM81/CPE.

2.2. Medidas eletroquímicas:

Para as medidas eletroanalíticas, foi utilizado um potenciostato/galvanostato (PGSTAT 101N - Metrohm) controlado pelo software NOVA (versão 2.1.7). As análises foram realizadas em uma célula eletroquímica de três eletrodos. Tendo como eletrodo de referência (Ag⁰/AgCl - KCl 3.0 mol L⁻¹), um bastão de platina (Pt) como eletrodo auxiliar e o CPE ou CPEs modificados (GM05/CPE; GM46/CPE; GM78/CPE; GM81/CPE) como eletrodos de trabalho.

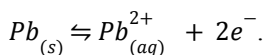
A voltametria de redissolução anódica adsorptiva com pulso diferencial (DPAdASV, do inglês: “Differential Pulse Adsorptive Anodic Stripping Voltammetry”) foi empregada para determinação dos íons chumbo. O processo foi dividido em três etapas: a primeira

onde ocorreu o processo espontâneo de pré-acumulação do Pb^{2+} na superfície do eletrodo de trabalho; a segunda na qual o eletrodo foi removido da solução de pré-acumulação, lavado rapidamente com água ultra pura e colocado na célula eletroquímica contendo 10mL de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,0 como eletrólito, onde foi aplicado um potencial de redução -1,1V por 60s; e por fim, na terceira etapa, onde ocorreu a redissolução anódica e, consequentemente, o voltamograma a ser analisado foi registrado. Todas análises foram realizadas em duplicata.

Após estas análises foi construída a curva analítica com o eletrodo que resultou na maior corrente de pico de redissolução anódica (I_{pa}), obtendo assim parâmetros analíticos, como: sensibilidade, limite de detecção (LOD) e faixa linear. Por fim, ensaios de recuperação em água de torneira foram conduzidos e os resultados foram expressos em percentual de recuperação.

Resultados e Discussão

Na Figura 2a é mostrada uma comparação dos voltamogramas obtidos após a pré-acumulação de Pb^{2+} usando os diferentes eletrodos preparados. Em todos os sensores, observa-se um pico característico devido a reação de oxidação do chumbo:



Pode-se notar também que o sensor GM05/CPE apresentou uma maior intensidade de corrente de pico para o analito em relação aos outros eletrodos estudados (9,47 μA), sendo uma melhora de 24 vezes na corrente de pico de redissolução anódica em relação ao CPE não-modificado (0,384 μA), tornando-o o mais promissor para a detecção deste íon metálico.

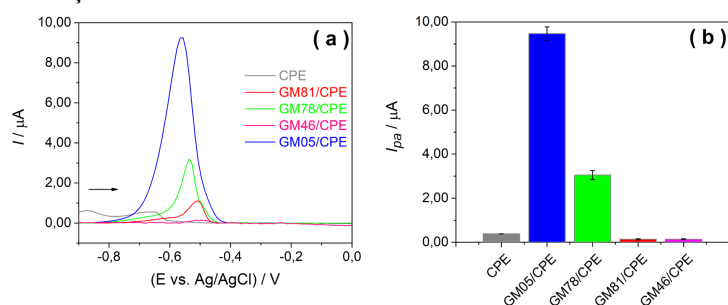


Figura 2. Voltamogramas de DPAdAS obtidos em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,0) após a pré-acumulação de Pb^{2+} . Condições de pré-acumulação: Tempo: 10 minutos; concentração de Pb^{2+} : $1,0 \times 10^{-4}$ mol L^{-1} ; Eletrólito suporte - tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,0) (a) sobreposição dos voltamogramas obtidos a partir dos diferentes sensores estudados. Condições da DPAdAS: amplitude: 50 mV; Tempo de modulação: 50ms e velocidade de varredura: 20 mVs $^{-1}$ (b) Gráficos de barras para corrente de pico de redissolução anódica (I_{pa}) obtida para cada sensor avaliado.

Os voltamogramas obtidos a partir de diferentes concentrações de Pb^{2+} são apresentados na Figura 3a. Já na Figura 3b, está representada a curva analítica obtida, que pode ser representada pela seguinte equação:

$$I_{pa} / \mu A = - (0,0140 \pm 3,32) + (0,8831 \pm 0,1232) \times c(Pb^{2+}) / \mu mol L^{-1}$$

com $r = 0,972$. Com isso foi possível obter os parâmetros analíticos do método proposto, tais como: Faixa linear de 0,498 a 4,76 $\mu mol L^{-1}$, sensibilidade de $0,9 \mu A L \mu mol L^{-1} \pm 0,1$ e LOD de $0,266 \mu mol L^{-1}$.

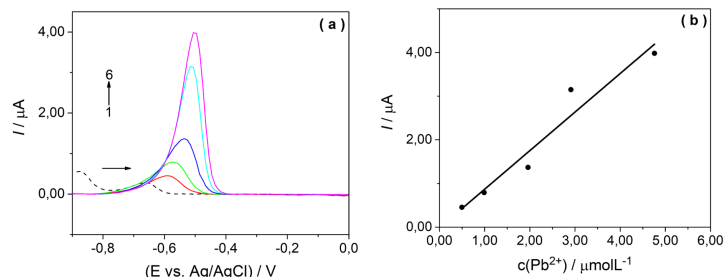


Figura 3. (a) voltamogramas de DPAdAS obtidos em solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} (pH 4,0) com diferentes concentrações de Pb^{2+} (1: 0,0 ; 2: 0,498; 3: 0,990; 4: 1,96; 5: 2,91; 6: 4,76 $\mu mol L^{-1}$) usando GM05/CPE. (b) Curva analítica obtida para chumbo(II) usando GM05/CPE.

Por fim, para a determinação de Pb^{2+} em água de torneira, ensaios de recuperação foram realizados em 2 níveis de concentração dentro da curva analítica (2,44 $\mu mol L^{-1}$ e 4,39 $\mu mol L^{-1}$), obtendo recuperações de 100,31 e 110,50% respectivamente. Atestando assim a exatidão do método proposto.

Conclusões

Tendo em vista os resultados obtidos, pode-se concluir que o eletrodo GM05/CPE foi capaz de detectar e quantificar o chumbo(II), obtendo ótimos parâmetros analíticos. E quando analisados em amostra de água, excelentes valores de recuperação foram obtidos. Contudo, vários parâmetros ainda precisam ser otimizados, para garantir a viabilidade e eficácia deste método, além de melhorar os parâmetros analíticos obtidos.

Agradecimentos

CAPES, FAPEMIG (APQ-0008321, APQ-03113-22, APQ-03572-23 e RED-00161-23) e CNPq (407799/2022-2 e 401977/2023-4).

Referências

1. P. B. Tchounwou; C. G. Yedjou; A. K. Patlolla; D. J. Sutton in Molecular, Clinical and Environmental Toxicology, A. Luch, Ed.; Springer, Basel, **2012**; Vol. 101, 133–164.
2. D. Wu; Y. Hu; H. Cheng; X. Ye, Molecules. **2023**, 28, 3601.
3. C. J. Mei; S. A. Alang Ahmad, Arabian J. Chem. **2021**, 14, 103303.