



Sensor eletroquímico baseado em biocarvão de bagaço de cana impregnado com óxido de manganês para a determinação de cádmio

Manascha S. E. Smit^{1*}(G), Rafael M. Silva¹(PG), Thamiris F. Souza²(PG), Laura Maria S. Batista²(PG), Guilherme M. D. Ferreira²(PQ), Tiago A. Silva¹(PQ)

¹Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, MG, Brasil, 36570-900.

²Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, Brasil, 37200-000.

*e-mail: manascha.smit@ufv.br

RESUMO

O cádmio é um metal tóxico amplamente utilizado em baterias, pigmentos e revestimentos. Sua presença em ambientes naturais representa risco à saúde humana. Este trabalho teve como objetivo desenvolver um sensor eletroquímico modificado com biocarvão de bagaço de cana funcionalizado com óxido de manganês para detectar íons Cd^{2+} por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPAdSV). O biocarvão foi tratado com sais de manganês e usado para modificar eletrodos de pasta de carbono. O íon Cd^{2+} foi adsorvido na superfície do eletrodo e detectado eletroquimicamente. O eletrodo com biocarvão impregnado com Mn(VII) apresentou melhor desempenho, evidenciado por um sinal analítico mais intenso. Parâmetros como teor de biocarvão (30%), pH (4,5), potencial de redução (-1 V) e tempos de pré-accumulação (10 min) e redução (1 min) foram otimizados. O sensor apresentou faixa linear de 0,498–4,76 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e sensibilidade de 1,178 $\mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$.

Palavras-chave: Voltametria, Química Verde, Resíduo de Biomassa.

Introdução

O cádmio (Cd) é um metal de transição amplamente utilizado na indústria, presente em baterias, pigmentos e revestimentos (1). No entanto, é altamente tóxico, podendo causar danos renais, distúrbios ósseos e efeitos carcinogênicos (2). Sua liberação no meio ambiente representa um risco significativo à saúde pública, tornando sua detecção em níveis traço essencial. Sensores eletroquímicos têm se destacado por oferecerem uma alternativa de alta sensibilidade, seletiva e de baixo custo para essa finalidade (3). A modificação desses sensores com biocarvão, material carbonáceo obtido da pirólise de resíduos vegetais, especialmente quando funcionalizado, pode melhorar sua capacidade de adsorção e resposta eletroanalítica (4). Neste trabalho, desenvolveu-se um sensor eletroquímico à base de biocarvão de bagaço de cana impregnado com óxido de manganês para determinação de Cd^{2+} por voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (DPAdSV).

Experimental

Síntese dos biocarvões

Os biocarvões foram obtidos a partir de bagaço de cana seco e moído, posteriormente imerso por 24 h em solução de MnCl_2 ou KMnO_4 (0,025 ou 0,25 mol L^{-1}). Após secagem a 60 °C, os materiais foram submetidos à pirólise a 400 °C por 2 h (taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1}). Em seguida, foram lavados até pH neutro, secos, peneirados e armazenados. Os biocarvões foram denominados BC-Mn(II) (modificado com MnCl_2) e BC-Mn(VII) (modificado com KMnO_4).

Preparação dos eletrodos

Os eletrodos de pasta de carbono (CPE's, do inglês "Carbon Paste Electrodes") foram preparados pela mistura manual de grafite em pó (70% m/m) com óleo mineral (30% m/m) até a formação de uma pasta uniforme. Para os eletrodos modificados, o biocarvão foi adicionado à mistura na proporção de 15% m/m, substituindo parte do grafite. A pasta obtida foi inserida em um tubo plástico contendo um bastão de cobre como contato elétrico, e a superfície foi alisada sobre papel sulfite antes do uso.

Medidas eletroquímicas

As determinações eletroquímicas foram realizadas por DPAdSV, utilizando um sistema de três eletrodos: eletrodo de referência ($\text{Ag/AgCl} - \text{KCl } 3 \text{ mol L}^{-1}$), contra-eletrodo de platina e os eletrodos de trabalho (CPE, BC-Mn(II) / CPE e BC-Mn(VII) / CPE). Na etapa de pré-accumulação, o eletrodo de trabalho foi imerso em uma solução de tampão acetato 0,1 mol L^{-1} contendo íons Cd^{2+} (pH 4,5), sob agitação, durante 10 minutos, favorecendo a adsorção do analito na superfície do eletrodo. Em seguida, o eletrodo foi transferido para a célula eletroquímica contendo o eletrólito suporte (também tampão acetato 0,1 mol L^{-1} em pH 4,5), onde se aplicou um potencial de -1,0 V por 1 minuto, promovendo a redução do Cd^{2+} . Na mesma célula, o cádmio previamente reduzido foi oxidado durante a varredura, gerando o sinal de corrente correspondente.

Resultados e Discussão

O eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão impregnado com Mn(VII) apresentou o melhor desempenho eletroquímico na detecção de Cd^{2+} (Figura 1), evidenciado pela maior intensidade de corrente em comparação ao CPE não modificado e ao modificado com BC-Mn(II). Esse resultado indica



que a presença de Mn(VII) potencializou as propriedades eletroquímicas do material, favorecendo a adsorção e a redissolução do íon metálico. Parâmetros experimentais relevantes foram otimizados visando a maximização da resposta analítica (**Tabela 1**). As condições ideais encontradas foram: 30% de biocarvão na pasta, pH 4,5 tanto na solução de pré-acumulação quanto no eletrólito suporte, potencial de redução de $-1,0$ V, tempo de pré-acumulação de 10 minutos e tempo de redução de 1 minuto. Para determinar a condição otimizada foram considerados os seguintes critérios: a intensidade de corrente obtida, o desvio padrão e o formato do pico voltamétrico. Sob essas condições, foi construída uma curva analítica utilizando soluções padrão de Cd^{2+} em diferentes concentrações (**Figura 2**). O sensor desenvolvido apresentou uma faixa linear entre $0,498$ e $4,76 \mu\text{mol L}^{-1}$, com sensibilidade de $1,178 \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1}$, demonstrando seu potencial para aplicações analíticas em amostras ambientais. A equação da reta obtida foi: $I_{\text{pa}} / \mu\text{A} = -(0,3 \pm 0,4) \mu\text{A} + (1,178 \pm 0,006) \mu\text{A L } \mu\text{mol}^{-1} c(\text{Cd}^{2+}) / \mu\text{mol L}^{-1}$, $r = 0,999$.

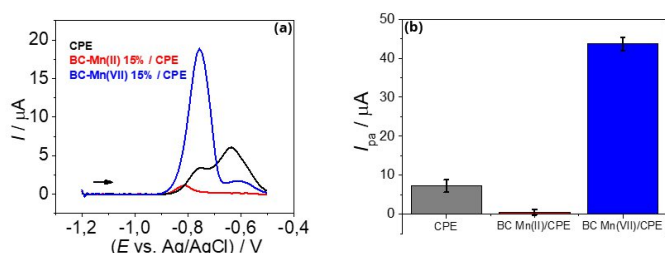


Figura 1. (a) Voltamogramas DPAdSV obtidos em tampão acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) após a pré-acumulação de Cd^{2+} a partir de uma solução $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ preparada em ácido clorídrico $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ usando CPE, BC-Mn(II) 15% / CPE e BC-Mn(VII) 15% / CPE. (b) Gráfico de barras para corrente de pico de redissolução anódica (I_{pa}) obtida para cada sensor avaliado. Parâmetros da DPV: amplitude = 50 mV ; tempo de modulação = 50 ms e velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .

Tabela 1. Otimização dos parâmetros para a determinação de Cd^{2+} utilizando BC-Mn(VII) / CPE na concentração de $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

Parâmetro	Valores Estudados	Valor selecionado
Teor de biocarvão, $T / \%$	5; 10; 15; 25 e 30	30
pH da solução de pré-acumulação	2; 4,5; 7 e 9	4,5
pH do eletrólito suporte	2; 4,5; 7 e 9	4,5
Potencial de redução, E / V	$-0,8$; $-0,9$; $-1,0$ e $-1,1$	$-1,0$
Tempo de redução, $t_{\text{redução}} / \text{s}$	30; 60; 120 e 180	60
Tempo de pré-acumulação, $t_{\text{acumulação}} / \text{min}$	1; 5; 10 e 15	10

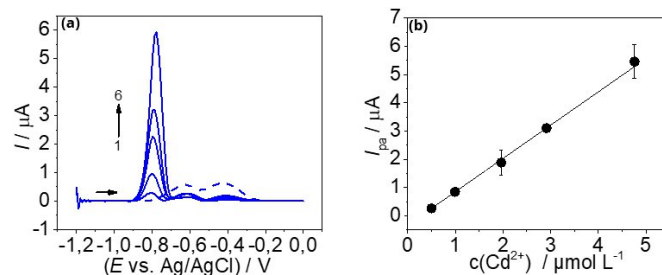


Figura 2. (a) Voltamograma de pulso diferencial obtido em tampão acetato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 4,5) contendo diferentes concentrações de Cd^{2+} (1: 0,0; 2: $0,498$; 3: $0,990$; 4: $1,96$; 5: $2,91$; e 6: $4,76 \mu\text{mol L}^{-1}$) usando BC-Mn(VII) / CPE. (b) Curva analítica obtida para o Cd^{2+} (I_{pa} vs. $c(\text{Cd}^{2+})$). Parâmetros da DPV: amplitude = 50 mV ; tempo de modulação = 50 ms e velocidade de varredura = 20 mV s^{-1} .

Conclusões

O eletrodo de pasta de carbono modificado com biocarvão impregnado com Mn(VII) demonstrou o melhor desempenho na detecção eletroquímica de íons Cd^{2+} . Os parâmetros experimentais foram otimizados de forma a maximizar a resposta analítica, permitindo a obtenção de dados relevantes, como faixa linear e sensibilidade do sensor. Como próximos passos, propõem-se estudos de interferência, aplicação em amostras reais, testes de repetibilidade e investigações sobre o mecanismo de adsorção do cádmio no material modificador.

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. M. Rafati Rahimzadeh, *et al.* Cadmium toxicity and treatment: An update. *Caspian Journal of Internal Medicine*. **2017**, 8, 135-145.
2. Q. Mahmood. *et al.* Cadmium Toxicity and Tolerance in Plants, M. Hasanuzzaman, *et al.* Ed.; Academic Press, **2019**; Vol. 1, 141-161
3. H. Karimi-Maleh, *et al.* Electrochemical Sensors, a Bright Future in the Fabrication of Portable Kits in Analytical Systems. *Chem. Record*. **2020**, 20, 682-692
4. A. L. T. *et al.* Biochar-based electrochemical sensors: a tailored approach to environmental monitoring. *Analytical Sciences*, **2025**, 41, 715-735