

DETECÇÃO DE COBRE EMPREGANDO MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS E ELETRODO DE BAIXO CUSTO

Denisia B. Soares^{1*}, Marcelo W. Almeida², Eduardo L. Reis Santos³, Sandro S. Moron⁴, Alexandro S. da Rocha⁵

1. Laboratório de Pesquisa em Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos da Universidade Federal do Tocantins

2. Curso de Licenciatura em Física, Ciências Exatas e da Terra da Universidade Federal do Tocantins.

3. Curso de Licenciatura em Biologia da Universidade Federal do Tocantins

4. Laboratório de Morfologia e Bioquímica da Universidade Federal do Tocantins

5. Laboratório de Pesquisa em Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos da Universidade Federal do Tocantins/Orientador

Resumo:

A presença de altos índices de metais na água não significa necessariamente que haverá danos aos organismos vivos, mas certamente indicam um estado de contaminação latente que poderá levar a toxicidade. Nesse contexto, torna-se necessário monitorar os parâmetros da qualidade aquática e dos seres que o habitam. Este trabalho objetivou empregar núcleos de pilhas descartadas (carbono), como eletrodos para detecção de cobre mediante técnicas eletroquímicas. Utilizamos aqui, a voltametria para o monitorar cobre em água e tecidos de peixes previamente contaminados. As análises eletroquímicas foram desenvolvidas no LABMADE (Laboratório de pesquisa em Materiais para Aplicações em Dispositivos Eletrônicos) localizado na Universidade Federal do Tocantins/Campus de Araguaína, por meio de um Potenciostato /Galvanotato, especificamente pretende-se implementar no LABMADE uma ferramentas para detecção de contaminantes valendo-se de um eletrodo de baixo custo.

Palavras-chave: Eletroquímica; Tecido; Identificação de contaminante.

Introdução:

A sobrevivência humana e da biodiversidade está diretamente ligada á quantidade e qualidade aquática do planeta. A disponibilidade deste recurso e a qualidade são fundamentais para a economia regional, continental e mundial; água sem contaminantes ou organismos que podem parasitar o homem e outros animais é indispensável para manter a sustentabilidade e a saúde humana. De acordo com última análise da qualidade de vida de populações urbanas e rurais, a preocupação social com a disponibilidade e qualidade da água decorrem do fato de que, por mais abundante que pareça este recurso, não é rara sua escassez, pela ocorrência de secas ou pela carga poluidora que os recursos hídricos são submetidos (TUNDISI, 2003).

O norte brasileiro possui uma das principais bacias hidrográficas do país formada pelos rios Araguaia (Área: 358.100km²) e Tocantins (Área: 102.120,6km²). Nas últimas décadas, esta região vem se transformando numa espécie de celeiro do país, especialmente com a expansão e consolidação da agroindústria, sobretudo no cultivo da soja e algodão. Vale ressaltar a importância dos recursos naturais regional e o desenvolvimento socioeconômico sem prejudicar o ecossistema aquático, é necessário que haja um monitoramento dos rios dessa bacia para garantir uma qualidade de vida dos organismos (fauna e flora) e principalmente do homem. Entende-se por poluição das águas à adição de substâncias ou formas de energia que, diretamente ou indiretamente, alteram a natureza do corpo d'água (CHERNICHARO, 1994), impedindo sua utilização para consumo humano, agrícola e industrial (LORA, 2002). A poluição das águas tem como origem, em sua maioria, fontes associadas à ocupação humana, dentre as quais se destacam: efluentes domésticos; efluentes industriais; carga difusa urbana e agropastoril; e mineração. Geralmente, as contaminações estão associadas à deficiência ou ausência de sistema de esgotamento sanitário, a despejo de efluentes domésticos e industriais, bem como à implantação inadequada de aterros sanitários e lixões, para deposição de resíduos sólidos, dentre outros (PINHEIRO et al, 2006).

As análises eletroquímicas foram desenvolvidas no LABMADE localizado na Universidade Federal do Tocantins/Araguaína, utilizando técnicas voltamétricas (da ROCHA, 2006) por meio de um Potenciostato/Galvanotático. Pretende-se especificamente implementar uma ferramenta de monitoramento aquático usando um eletrodo de baixo custo empregado na detecção de cobre via eletroquímica.

Metodologia:

Preparação do Eletrodo de Trabalho: uma particularidade desta proposta está na confecção do eletrodo de trabalho, que foi construído a partir de pilhas descartadas seguindo o método de fabricação de sensores eletroquímicos de baixo custo (BAIO, 2014). Ou seja, núcleos de carbono de pilhas 1,5 V descartadas são limpos e envoltos em esmalte expondo a área inferior (área eletroativa). O contato elétrico com Potenciostato é feito com a ajuda de garra tipo "jacaré" preso diretamente ao carbono e ligado via cabo ao equipamento.

Contaminação das amostras: Os animais foram aclimatados por 20 dias em aquários com água natural desclorificada e temperatura controlada (25 ± 1)°C, aeração constante e pH $6,40 \pm 0,13$. Durante este período receberam alimentação até a saciedade aparente em duas porções diárias de ração comercial, sendo esta suspensa 24 horas antes do início do experimento. Consecutivamente, foram transferidos para aquários de 20l, sendo três animais por aquário, mantidos em sistema estático de circulação de água e sob aeração constante.

Os animais foram expostos durante 96h a duas concentrações (0 e 0,001)mol/L de CuSO_4 em triplicatas. Ao término, os animais foram eutanasiados por secção da medula cervical e coletada uma parcela de músculo de cada peixe e congelados.

Medidas Voltamétricas: as análises eletroquímicas foram desenvolvidas no LABMADE localizado na Universidade Federal do Tocantins/Campus de Araguaína, utilizando técnicas voltamétricas (da ROCHA, 2006) por meio de um Potenciostato /Galvanostato da PAR (Princeton Applied Research) modelo Versa Stat 3. O arranjo experimental utilizado no monitoramento de cobre será a célula convencional de três eletrodos: o de trabalho, sobre o qual ocorre a reação de interesse, o de referência (Calomelano Saturado), onde é medido o potencial elétrico, e o contra eletrodo (Platina).

Resultados e Discussão:

A falta de recursos para aquisição de um eletrodo comercial de Carbono Vítreo (CV), levou a uma particularidade nesta proposta, a confecção de um eletrodo de trabalho (Figura 01) construído a partir de pilhas descartadas (BAIO, 2014). Aqui núcleos de carbono removidos de pilhas 1,5V foram empregados na detecção de cobre via técnicas eletroquímicas.



Figura 01: eletrodo de trabalho confeccionado a partir de pilhas descartadas.

Inicialmente aplicamos o eletrodo confeccionado na detecção de Cobre em água, onde adicionamos gradativamente sulfato de cobre em água filtrada por osmose, e análises voltamétricas entre o potencial de -1V até 1V foram obtidas. A Figura 02 mostra a variação de corrente em função do potencial aplicado para diferentes concentrações de Cobre.

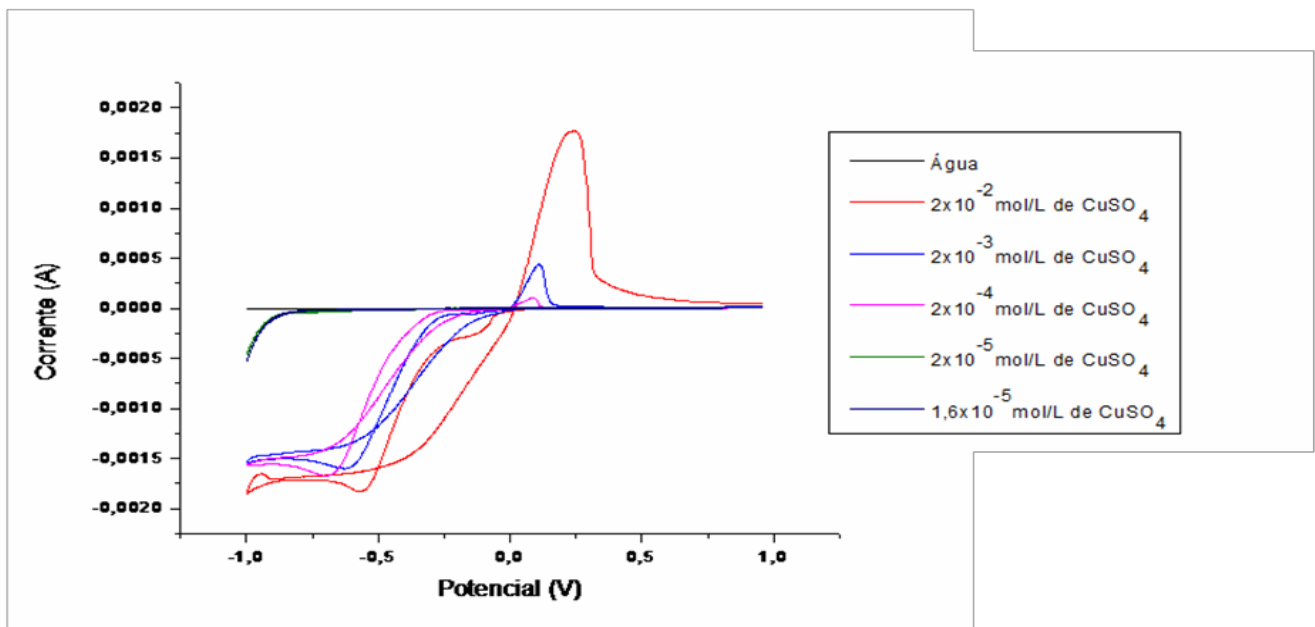


Figura 02: Voltametria de várias concentrações de cobre em água filtrada por osmose utilizando eletrodo confeccionado.

Na Figura 02 pode-se observar que o eletrodo confeccionado nesta pesquisa detectou concentrações de até 2×10^{-4} mol/L de cobre em água com facilidade, inclusive com picos de redissolução (picos de corrente em potenciais positivos). Também houve análises voltamétricas de concentrações de cobre em diferentes soluções “tampão”, contendo Ácido Bórico, Nítrico e Clorídrico. Estes gráficos podem ser vistos na Figura 03, onde comparamos com a análise da água.

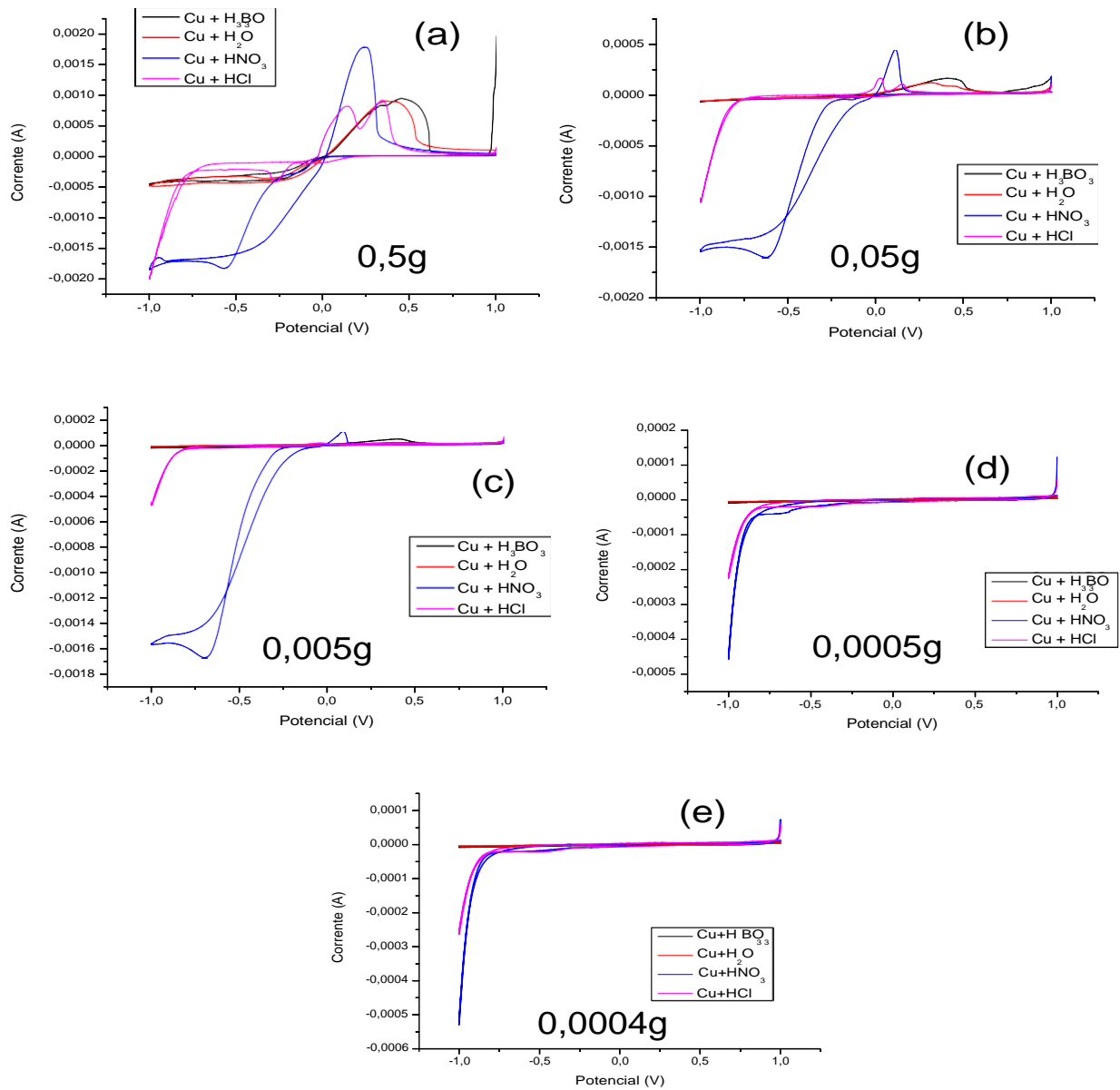


Figura 03: Curvas voltamétricas de diferentes concentrações de cobre e soluções tampão empregando eletrodo de núcleo de pilha. (a) 0,5g, (b) 0,05g, (c) 0,005g, (d) 0,0005g e (e) 0,0004g de cobre. As soluções foram Água, Ácido Bórico, Ácido Clorídrico e Ácido Nítrico.

Analisando os gráficos da Figura 03 nota-se que soluções com Ácido Nítrico e Clorídrico possuem curvas destacadas ao Ácido Bórico e água em concentrações mais baixas, com 0,0005g e 0,0004g de Cobre, onde a solução com Ácido Nítrico atinge uma corrente em torno de 0,0005A e 0,0003A para o Ácido Clorídrico. Nota-se também “laços de nucleação” em ambas as curvas. Além da detecção de Cobre em água, realizamos medidas em tecidos de peixes (músculo, brânquias e fígado). Utilizados peixes juvenis da espécie *Oreochromis niloticus* (tilápia do Nilo), obtidos comercialmente, com peso corporal médio de $(51,5 \pm 2)$ g e comprimento médio de $(14,2 \pm 1,1)$ cm.

As amostras de peixe foram colocadas em frascos de plástico para o descongelamento, em seguida os órgãos foram macerados em um gral e pistílo de vidro com adição de 100 μ L de H₂O, e colocados em eppendorf. Para as análises voltamétricas eram retirados da geladeira e colocados em becker. O equivalente a 2,3 g de cada tecido macerado foi adicionados em 100 ml de água com 380 μ l de Ácido Nítrico e analisado por voltametria, e por redissolução. As curvas voltamétricas estão na Figura 04.

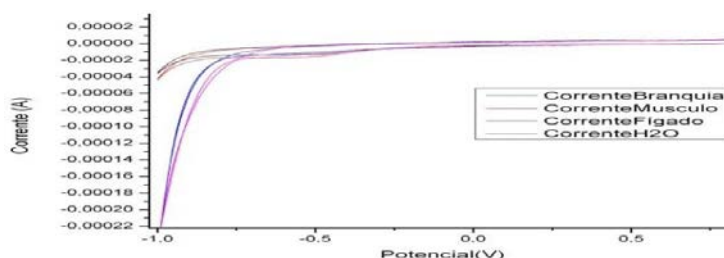


Figura 04: Voltametria feita com eletrodo confeccionado testado para detecção em Músculo, Brânquia e Fígado de peixe.

Os voltamogramas (Figura 04) de detecção de cobre em Brânquias, Fígado e Músculo dos peixes são comparados a uma curva da água/cobre. Nota-se que o eletrodo detecta cobre em todos os tecidos (pico negativo de -0,5V), mas não foi possível quantificar o cobre absorvido pelos animais, pois as curvas de redissolução não apresentaram pico de remoção (Fig. 05). O experimento de redissolução inclui depositar um filme de cobre por cronoamperometria sobre a superfície do eletrodo de grafite usando a solução estudada, e logo em seguida a amostra é submetida a um voltamograma de -0,3V até 0,8V.

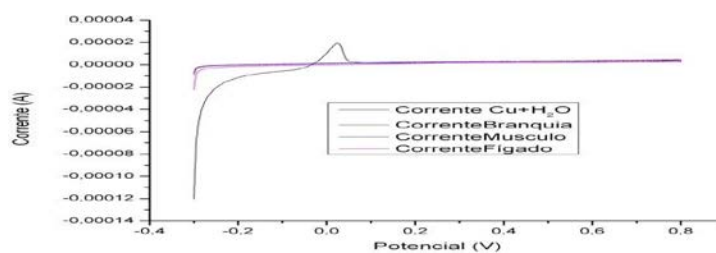


Figura 05: Curvas de redissolução de cobre.

Aqui temos a redissolução de cobre em amostras de tecidos (Figura 05), entre tanto não detectamos picos de remoção (em potenciais positivos), e com isto não podemos quantificar as amostras. Isto fica evidente quando comparamos a curva preta (0,0005g de cobre em água) com as demais, nesta é possível identificar um pico de redissolução em potenciais positivos, que não aparece nas demais amostras. Isto se deve a baixa contaminação dos tecidos ou a quantidade de peixe analisada foi pequena.

Conclusões:

O carbono apresenta várias formas condutoras, e vem sendo amplamente utilizado com eletrodo em sistemas eletroquímicos, isto devido às reações superficiais lentas, quando comparados à eletrodos metálicos. O Carbono Vítreo (CV) possui ligações cruzadas entre seus planos grafíticos, e é o compósito de carbono mais utilizado na detecção de analitos, entre tanto, sua dureza, fragilidade e dificuldade de manufatura, eleva os custos do eletrodo. Uma alternativa para detectar cobre em água e tecidos de peixes, foi substituir o eletrodo de CV (comercial) por um fabricado com material reciclado. Este eletrodo foi construído a partir de grafite de pilha, com custo basicamente nulo e de manufatura simples. Os Núcleos das pilhas são formados de grafite natural de alta pureza de estrutura laminar com fracas ligações entre os planos grafíticos. Mesmo com as diferenças estruturais entre os eletrodos, o eletrodo confeccionado foi empregado com relativo sucesso em técnicas eletroanalíticas para identificar o analito nas amostras. Verificamos que o eletrodo identificou cobre a uma concentração de até 2×10^{-4} mol/L em água, para os tecidos também ocorreu identificação do metal, mas infelizmente ainda não obtivemos êxito em quantificar o cobre nestas concentrações. Outro fato relevante é empregar um material alternativo para o uso científico, e com intuito de ratificar os resultados, espera-se confrontar este dispositivo com similares comerciais.

Referências bibliográficas:

- Baio, J. A. F.; Ramos, L. A.; Cavalheiro, E. T. G. Construção de Eletrodo de Grafite Retirado de Pilha Comum: Aplicações Didáticas. **Química. Nova**, Vol. 37, N° 6. p.1078-1084, 2014.
- Chernicharo, C. A. L. Curso Tratamento anaeróbico de esgotos sanitários. Belo Horizonte: **Escola de Engenharia Sanitária e Ambiental da UFMG**, 1994.
- da Rocha, A. S.; Sartorelli, M. L. Magnetotransporte em Sistemas Nanoestruturados de Cu/Co. **Tese de Doutorado, Laboratório de Sistemas Nanoestruturados**. Departamento de Física. Universidade Federal de Santa Catarina, 2006.
- Felix, F. S.; Maciel, J. M.; Brett, C. M. A.; Angnes, L. Estudo eletroquímicos de Paraquat utilizando eletrodos de filme de carbono aplicação à análise de águas. **Tecno-Lógica**, 2006. Vol. 10. N° 2. p. 09-13.
- Lora, E. E. S. Prevenção e controle da poluição nos setores energético, industrial e de transporte. 2.ed., Rio de Janeiro: **Interciência**, 2002.
- Pinheiro, L.S.; Rosa, M.F, Sucupira, P.A. O contexto ambiental e sócio-econômico do médio e baixo Curso do Rio Acaraú-CE: Implicações para a gestão dos recursos hídricos. In: Pinheiro,D.R. (org). Desenvolvimento Sustentável: **Desafios e Discussões**. Fortaleza, ABC editora, 2006. p.: 125-146.
- Tundisi, J. G.; Matsumura-Tundisi, T.; Rodríguez, S. L. Gerenciamento e Recuperação das Bacias Hidrográficas dos Rios Itaqueri e do Lobo e da Represa Carlos Botelho (Lobo-Broa). **IIE, IIEGA, Proaqua, Elektro**, 2003.