

Desenvolvimento e aplicação de eletrodos modificados com material biossorvente para detecção de íons metálicos.

Thiago José Corrêa¹(PG)*, Viviane Gomes Bonifácio²(PQ).

*thiagojcorrea@gmail.com

^{1,2} Universidade Estadual de Goiás - Câmpus Anápolis de Ciências Exatas e Tecnológicas Henrique Santillo (CCET)

Resumo

O desenvolvimento de métodos baratos e versáteis aplicados para soluções de problemas atualmente é de grande relevância no meio acadêmico. Baseando nisso o projeto propõe modificar eletrodos a base de pó de grafite com compostos lignocelulósicos extraídos do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*) que são geralmente descartadas após a colheita dos frutos. Aproveitando sua propriedade biossorvente, destinando o mesmo para detecção de íons de chumbo (Pb^{2+}) em meios afluentes e efluentes oriundos de indústrias que empregam esse metal pesado em seus processos. Sendo considerados um dos mais perigosos para o meio ambiente por seu uso intensivo e sua toxicidade. Para isso, será necessário analisar as variáveis que afetam na adsorção desse íon no composto celulósico extraído e determinar a composição do mesmo, podendo assim definir as condições e proporções ideais para a formação do compósito do eletrodo de trabalho. Após as análises e construção do eletrodo, serão simulados meios efluentes com soluções em diferentes concentrações, contendo íons metálicos, baseando-se nos parâmetros do CONAMA, aplicando posteriormente técnicas de voltametria de redissolução anódica/catódica e adsorção, avaliando a melhor técnica a ser empregada e a menor concentração detectável.

Palavras-chave: Voltametria. Chumbo (Pb^{2+}). Redissolução. Adsorção.

Introdução

Uma área que tem apresentado grande desenvolvimento de pesquisas em eletroquímica são os eletrodos quimicamente modificados. De acordo com Souza (1996), o termo eletrodo quimicamente modificado (EQM) foi introduzido no jargão eletroquímico por Royce W. Murray em 1975, para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas.

Em suas pesquisas Royce W. Murray imobilizava nas superfícies dos eletrodos substâncias com características específicas, objetivando manipular a natureza físico-química da interface do eletrodo com a solução a ser analisada. Com essa modificação da superfície do eletrodo pode-se controlar a reatividade ou a seletividade de determinadas substâncias de interesse, possibilitando o desenvolvimento de eletrodos para diversas aplicações (SOUZA, (1996) apud MURRY, (1975)).

A área de pesquisas com eletrodos quimicamente modificados apresenta crescente desenvolvimento, sendo descritos diversos métodos para preparação,

porém os mais comuns empregados para as modificações baseiam-se em técnicas de formação de um compósito, de adsorção, de formação, de ligações covalentes e o recobrimento dos mesmos com membranas poliméricas. (SOUZA, 1996).

A construção do eletrodo modificado referido no trabalho, aplicará as técnicas de formação de um compósito utilizando pasta de carbono e substratos orgânicos bioissorventes, que segundo Volesky (2010) são materiais derivados de micro-organismos, algas ou alguma biomassa de plantas que podem ser quimicamente tratados ou adequados para o melhor desempenho na adsorção.

Trabalhos envolvendo o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados com biomassa já estão presentes no meio científico. OLIVEIRA et al, (2014) modificou um eletrodo de pasta de carbono usando íons de mercúrio (Hg^{2+}) impregnado numa superfície de biocarvão (biomassa + carvão vegetal), originado a partir da queima da biomassa, como madeira ou folhas, para determinação de íons de zinco, chamando atenção por ser um material ricamente funcionalizado, podendo ser utilizado em diversas aplicações.

Outros Materiais naturais abundantes, principalmente de celulose, têm sido sugeridos como potenciais bioissorventes para metais pesados, vindo de encontro com a proposta do projeto que visa a utilização de celulose (substrato orgânico) presente na biomassa do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*), como material bioissorvente para modificação do eletrodo. (VOLESKY, 2010).

Recentes pesquisas apresentam muitos materiais reaproveitados que eram descartados como fontes alternativas de adsorventes para rejeitos industriais, como:

- O bagaço de cana-de-açúcar (KARNITZ JÚNIOR et al., 2010), (SANTOS et al., 2010);
- Resíduos de castanha (YAO; QI; WANG, 2010);
- Casca de amendoim (LIU; SUN; LI, 2010);
- Casca de laranja (FENG; GUO; LIANG, 2009);
- Casca de banana (ANNADURAI; JUANG; LEE, 2003);
- Casca de arroz (MIMURA et al., 2010);
- Compostos celulósicos (KARNITZ JÚNIOR et al., 2010).

No caso do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*), a remoção ocorre em grande parte, devido à presença de grupos funcionais como carboxila e hidroxila nas células

vegetais, apresentados por exemplo na estrutura da conformação da celulose. (LIMA, 2013).

Dependendo do tipo de processo industrial os rejeitos serão altamente tóxicos possuindo um alto potencial de contaminação ao meio ambiente, podendo conter por exemplo íons de chumbo (Pb^{2+}) e demais íons metálicos poluidores que podem ser lançados sem o tratamento adequado em meios afluentes causando danos irreparáveis. (PACHECO, 2005).

Visto ao problema, este trabalho tem como objetivo a construção de eletrodos de pó de grafite modificados com material que possui propriedades biossorventes de íons metálicos como chumbo (Pb^{2+}), que é considerado um dos cinco mais perigosos para o meio ambiente de acordo com Baird (2011), para posterior detecção em meios afluentes e efluentes simulados de industrias de segmentos específicos como mineradoras, tintas, metalúrgicas, dentre outros.

Material e Métodos

A metodologia aplicada para o desenvolvimento e aplicação do eletrodo modificado foi baseada inicialmente nas pesquisas de Janegitz, (2007) e Oliveira, (2015). Para a extração da pasta celulósica, o trabalho embasou-se no método apresentado por Chertman, M, (2007).

2.1 Extração da do composto celulósico

O material utilizado como biossorvente para modificar o eletrodo de trabalho, é o pseudocaule da bananeira (*Musa sp*) que foi obtido em plantações da cidade de Anápolis, GO.

A biomassa foi cortada em pequenos pedaços para a redução da sua área superficial e colocada em um recipiente contendo água, ficando em repouso por 24 horas. Terminado, o material foi submetido ao processo de digestão, no qual empregou-se uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) 5 mol L⁻¹ para separar os compostos lignocelulósicos. (CHERTMAN, 2007).

Terminado o processo, foi obtido um “licor negro” contendo o rejeito do processo e a massa celulósica, que foi filtrado e neutralizado. A massa após ser filtrada e lavada para retirar possíveis rejeitos oriundos da digestão com hidróxido de

sódio (NaOH) foi homogeneizada em um Liquidificador industrial para obtenção do composto celulósico. Essa pasta foi seca e triturada com um auxílio de um moinho de rolos de bancada, diminuindo assim o tamanho das partículas.

2.2 Modificação do eletrodo

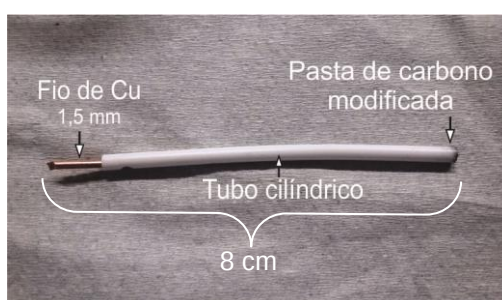
Para a modificação do eletrodo baseada no artigo de Janegitz (2007), foram pesadas as proporções de 45 a 75 % de pó de grafite PA (Aldrich), 25% de óleo mineral PA (Aldrich) e de 0 a 30% de composto celulósico de um total de 200 mg. Essas variações serão empregas para verificar a capacidade adsorvente do composto celulósico, uma vez que para o mesmo não possui uma referência.

Terminado, homogeneizou cada mistura com hexano PA (Neon), ficando sob agitação por 30 min. Secado o solvente obteve-se a pasta de carbono modifica.

2.3 Construção do eletrodo

A construção do eletrodo (Figura1) foi feita empregando-se um tubo cilíndrico rígido no qual foi condicionada a pasta de carbono modificada e um fio de cobre de 1,5 mm de espessura, empregado como contato.

Fig.1. Construção do eletrodo modificado.



Fonte: Autor, 2017.

2.4 Medidas eletroanalíticas

Para os testes eletroanalíticos, empregou-se o equipamento Potenciostato PalmSens com célula eletroquímica de três eletrodos, sendo um de trabalho (eletrodo modificado), um de referência (prata-cloreto-de-prata) e um contra eletrodo (platina), aplicando a técnica de voltametria de redissolução anódica.

Preparou-se as soluções contendo os íons de estudo com concentrações de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, e deixou imerso o eletrodo modificado sob agitação para adsorção dos mesmos na superfície do eletrodo, variando o tempo de 5 a 20 min a fim de determinar o melhor tempo para adsorção.

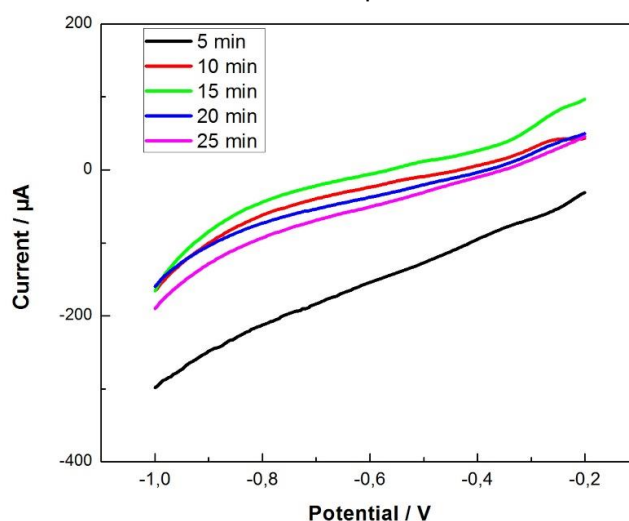
Para obtenção dos voltamogramas de redissolução, preparou-se a cuba eletrolítica adicionando uma solução tampão acetado pH 5 e fez-se as leituras no equipamento utilizando como parâmetros, 25 mV/s de velocidade de varredura e interval de potencial de -1,0 V a -0,2 V.

Resultados e Discussão

Para os primeiros testes realizados foi empregado um eletrodo de pasta de carbono modificado com o material celulósico nas seguintes proporções: 50 % de pó de grafite PA (Aldrich), 25% de óleo mineral PA (Aldrich) e 25% de composto celulósico de um total de 200 mg.

A Figura 2 mostra os voltamogramas obtidos para o eletrodo acima descrito empregando-se diferentes tempos de pré-concentração, de 5 min a 25 min. O resultado esperado é um pico entre -0,6 V e -0,4 V, característico do íon chumbo (Pb^{2+}), porém o mesmo não foi observado.

Fig. 2. Varredura linear em diferentes tempos e proporções de pasta de carbono, utilizando tampão acetado pH 5.



Fonte: Autor, 2017.

Foi observado um pico entre 0,4 e 0,2 e para os tempos de pré-concentração de 10 e 15 minutos, sugerindo que estes tempos seriam o suficiente para que os

íons chumbo adsorvessem na superfície do eletrodo. Diversos fatores podem ser responsáveis pelo deslocamento do pico, como por exemplo, velocidade de varredura e natureza do eletrólito de suporte, e ambos estão sendo avaliados.

Novos testes para obtenção de novos resultados estão sendo realizados observando as variáveis eletroquímicas e de adsorção como o pH do tampão para determinação do íon metálico.

Considerações Finais

A aplicação de materiais celulósicos extraídos do pseudocaule da bananeira (*Musa sp*) para modificar eletrodos é algo que não possui muitas referências, consequentemente este trabalho visará determinar as melhores condições de adsorção para aplicar a técnica de voltametria para detecção de íons metálicos.

Determinando as variáveis necessárias, espera-se que o emprego destes eletrodos permita determinar em meios afluentes e efluentes íons de chumbo (Pb^{2+}) e possivelmente expandindo a verificação para outros íons metálicos poluidores como o cromo (Cr^{3+}), com menor custo para realização da análise, visto que a celulose empregada é um dos materiais mais abundantes encontrados.

Agradecimentos

À Universidade Estadual de Goiás Câmpus CET, ao programa de Pós Graduação em Ciências Moleculares e ao SENAI Goiás.

Referências

ANNADURAI, A.; JUANG, R. S.; LEE, D. J. **Adsorption of heavy metals from water using banana and orange peels**. *Water Science and Technology*, Oxford, v. 47, p. 185–190, 2003. Disponível em> <http://wst.iwaponline.com/content/47/1/185.abstract>> Acesso em: 15 de maio de 2017.

BAIRD, C., CANN, M., **Química Ambiental**. 4º Ed. Porto Alegre: Brookman, 2011. 683 – 734 p.

BAIRD, C.; CANN, M., **Química Ambiental**. 4º Ed. Porto Alegre: Brookman, 2011. 683 – 734 p.

CHERTMAN, Marcio. **Secagem de papel produzido a partir do pseudocaule de bananeira**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica de Energia de

Fluidos) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007. doi:10.11606/D.3.2007.tde-08012008-115748. Acesso em: 2017-06-18.

FENG, N.; GUO, X.; LIANG, S. **Adsorption study of copper (II) by chemically modified orange peel.** *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 164, p. 1286–1292, 2009. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408013770>> Acesso em: 15 de maio de 2017.

JANEGITZ, B. C.; MARCOLINO, L.H; FATIBELLO, O, **Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana.** *Química Nova*. Vol.20. Vol. 30, N°. 7, 1673-1676 p, 2007. Disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1802> Acesso em: 30 de outubro de 2016.

KARNITZ, J. O.; GURGEL, L. V. A.; GIL, L. F. **Removal of Ca(II) and Mg(II) from aqueous single metal solutions by mercerized cellulose and mercerized sugarcane bagasse grafted with EDTA dianhydride (EDTAD).** *Carbohydrate Polymers, Barking*, v. 79, p. 184–191, 2010. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014486170900410X>> Acesso em: 15 de maio de 2017.

LIMA, A. C., **Avaliação da remoção de Cr(III) empregando o pseudocaule da bananeira (*Musa paradisiaca*) como bioissorvente.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro - Instituto de tecnologia, Departamento de Engenharia Química, 2013.

LIU, Y.; SUN, X.; LI, B. **Adsorption of Hg²⁺ and Cd²⁺ by ethylenediamine modified peanut shells.** *Carbohydrate Polymers, Barking*, v. 81, pág. 335-339, 2010. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861710001128>> Acesso em: 16 de maio de 2017.

MIMURA, A. M. S, et al. **Aplicação da casca de arroz na adsorção dos íons Cu²⁺, Al³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺.** *Química Nova*, São Paulo, v. 33, n. 6, p. 1279-1284, 2010. Disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br/imagebank/pdf/Vol33No6_1279_11-AR09606.pdf> Acesso em: 15 de maio de 2017.

OLIVEIRA, P. R. et al, **Mercury nanodroplets supported at biochar for electrochemical determination of zinc ions using a carbon paste electrode.** *Food Chemistry*. 171. (2015). 426 – 431 p. <Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001346861402252X>> Acesso em: 15 de maio de 2017.

PACHECO, J. W. F., **Curtumes (Série P + L).** CETESB - 21.ed. Esp. - São Paulo - 2005. 76 p. Disponível em <<http://www.cetesb.sp.gov.br/wp-content/uploads/sites/49/2013/12/guiaP+L-curtumes-2-ed-CA-couros.pdf>> Acesso em: 08 de outubro de 2016.

PACHECO, W. F., et al. **Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos.** *Revista Virtual de Química*. Vol 5. N°. 4. 2013. 516-537p. Disponível em <

<http://rvq.sbgq.org.br/index.php/rvq/article/viewArticle/380>> Acesso: 15 de maio de 2017.

SANTOS, V. C. G.; SOUZA, J. V. T. M.; TARLEY, C. R. T.; CAETANO, J.; DRAGUNSKI, D. C. **Assessment of chemically modified sugarcane bagasse for lead adsorption from aqueous medium.** *Water Science and Technology, Oxford*, v. 62, n. 2, p. 457-465, 2010. Disponível em <<http://wst.iwaponline.com/content/62/2/457.abstract>> Acesso: 17 de maio de 2017.

SOUZA, M. de F. B., **Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem.** Química Nova. vol.20. N°.2. São Paulo. Março/abril. 1997. Disponível em <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40421997000200011&script=sci_arttext> Acesso: 15 de maio de 2017.

VOLESKY, B., MURPHY, V., NAJA, G., **Biosorption, metals.** *Wiley Encyclopedia of Industrial Biotechnology*, 2010. Disponível em <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9780470054581.eib166/abstract>>. Acesso 15 de maio de 2017.

YAO, Z.-Y.; QI, J.-H.; WANG, L.-H. **Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies on the biosorption of Cu (II) onto chestnut shell.** *Journal of Hazardous Materials*, Amsterdam, v. 174, p. 137-143, 2010. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389409014733>> Acesso: 15 de outubro de 16.