

Desenvolvimento e aplicação de eletrodo compósito à base de grafite-poliuretana modificado com nanopartículas metálicas para a determinação de substâncias com interesse ambiental e biológico

Estudante de Graduação: Leonardo Henrique Vilas Boas Melo

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Universidade de São Paulo

e-mail: leonardovilasboas@usp.br

Objetivos

O objetivo do projeto foi desenvolver um eletrodo compósito de grafite-poliuretana, modificado com nanopartículas de cobre para detecção de cisteína em suplementos alimentares.

Métodos e Procedimentos

Para a confecção dos eletrodos compósitos de grafite poliuretana (EGPU) foi feita a mistura de 0,8 partes de óleo de mamona (poliol, UNIVAR, Brasil) e 1,0 parte de isocianato MDI (UNIVAR, Brasil). Logo após, foi adicionado o pó de grafite (Sigma-Aldrich), com a finalidade de chegar a uma mistura equivalente a 60% de grafite e 40% de poliuretana (m/m). A mistura foi homogeneizada em um almofariz de vidro, sendo posteriormente levada a uma prensa manual, onde foi realizada a moldagem do tarugo, em um tempo total de 10 min, devido à cura do polímero.

Após 24h de secagem, os tarugos foram cortados com aproximadamente 1 cm de comprimento, e posteriormente colados a um fio de cobre, com auxílio de uma resina epóxido de prata. Em seguida, foi necessário

mais 24h para secagem da resina. Após esse intervalo de tempo, o compósito colado no fio de cobre foi inserido dentro de um tubo de vidro e adicionada uma resina epóxi para a sustentação do sistema (Figura 1).

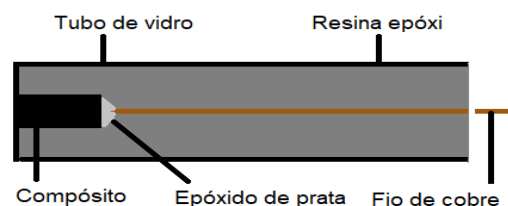


Figura 1 – Esquema de um eletrodo finalizado.

Resultados

Foram realizados testes de tempo de stand-by para assim, encontrar o melhor perfil voltamétrico dentro das condições estabelecidas. Os tempos escolhidos foram introduzidos na configuração “apply” do software NOVA, na qual era aplicada uma tensão de 0,10 V durante todo o tempo selecionado. Abaixo na Figura 2 e 3 estão os gráficos de voltamograma e curva analítica do teste definido como o mais próximo do esperado.

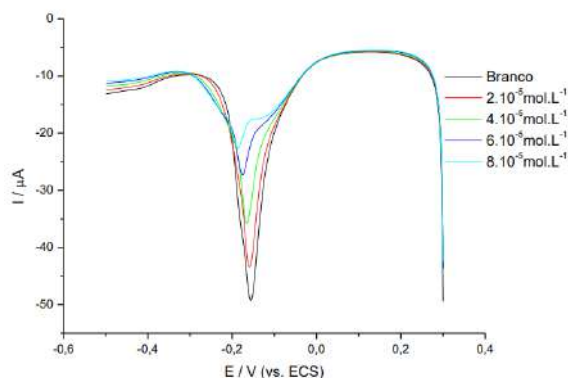


Figura 2 - Voltamograma de teste de tempo em 100 segundos.

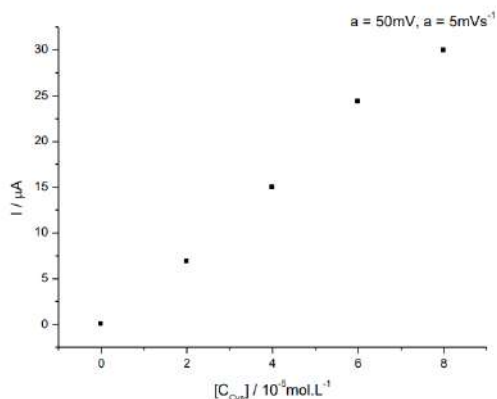


Figura 3 - Curva analítica teste de tempo em 100 segundos.

Assim, definido o tempo de stand-by, que foi utilizado 75 segundos, foram realizados testes de potencial de início de varredura, onde selecionamos as melhores faixas de potencial para ser aplicado nas configurações do NOVA. Os testes foram realizados seguindo todo o procedimento já realizado anteriormente, onde foi executado o tratamento mecânico por lixamento da superfície do eletrodo de trabalho; seguido de uma eletrodeposição de cobre; passando pelo tratamento de NaOH; e por fim, foi adicionado à célula voltamétrica o tampão fosfato.

Após todo esse processo, foi adicionado uma concentração de $30\mu\text{mol L}^{-1}$ de cisteína (estoque de $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) ao tampão fosfato. Após a agitação, foi realizada a leitura. Esse procedimento de leitura via NOVA foi feito 3 vezes, onde somente foi adicionado a concentração de cisteína uma vez. Todos os testes foram feitos com velocidade de 50 mV s^{-1} e amplitude de pulso de 50 mV , alterando somente o intervalo de potencial.

Foi realizado novos testes, tentando obter um melhor potencial de varredura, utilizando a mesma técnica anterior de lixamento, eletrodeposição de CuNP e tratamento com NaOH. Foi aplicada a mesma concentração de $30\mu\text{mol L}^{-1}$ de cisteína, e com o mesmo estoque padrão de $1.10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, mas a fim de testar as variações que as aplicações de cisteína geram.

Iniciou-se com o teste de potencial de -0,50 a 0V, aplicando uma concentração de $3\mu\text{mol L}^{-1}$ de cisteína, representado abaixo pela Figura 4.

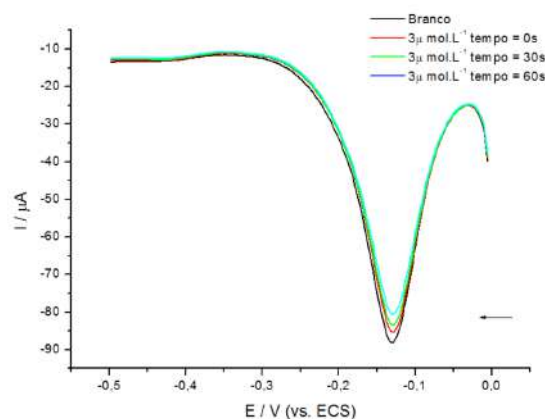


Figura 4 - Teste de potencial com -0,50 a 0V como parâmetro.

Foi realizado vários testes, variando a concentração do analito e também a quantidade de adições. Abaixo, na Figura 5, está representado o último teste que teve resposta significativa. Nesse teste, foram

adicionadas 3 diferentes concentrações, onde a primeira foi de $3\mu\text{mol L}^{-1}$ de cisteína, a segunda de $6\mu\text{mol L}^{-1}$ e a última de $9\mu\text{mol L}^{-1}$.

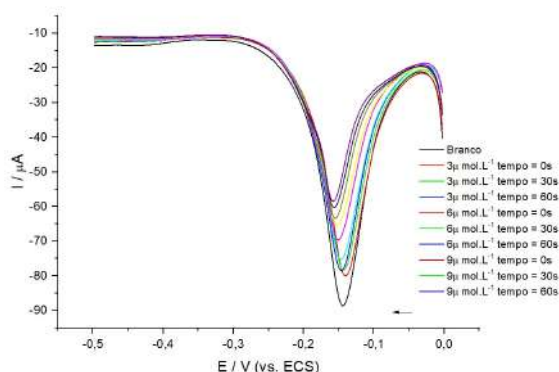


Figura 5 - Teste de potencial com -0,50 a -0,025V como parâmetro e com três aplicações de analito.

Conclusões

Concluiu-se que foi possível montar adequadamente os EGPU e realizar a eletrodeposição de nanopartículas de cobre (CuNP) em sua superfície, após tratamento com NaOH. Avaliaram-se os efeitos do tempo de stand by e do potencial inicial nas varreduras de DPV, chegando-se a condições ideais para o prosseguimento do projeto. A eletrodeposição de CuNP permitiu obter curvas analíticas com baixo limite de detecção (nnol L^{-1}), e foi possível estabelecer uma curva analítica para determinação de cisteína em suplemento alimentar. No entanto, novos experimentos são necessários para resultados mais consistentes, pois houve inconsistências nas curvas analíticas, sugerindo que o compósito sofre redução significativa com o aumento das adições de analito, comprometendo detecções subsequentes. Portanto, o projeto não pode ser finalizado neste momento.

Agradecimentos

A realização deste trabalho não seria possível sem o apoio e orientação de diversas pessoas, às quais expresso minha sincera gratidão. Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Professor Dr. Éder Tadeu Gomes Cavaleiro, por sua orientação, paciência e valiosas contribuições ao longo deste projeto. Sua experiência e dedicação foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho, e sou profundamente grato pela oportunidade de aprender sob sua supervisão no LATEQS.

Referências

- [1] CALIXTO, Carolina Maria. Desenvolvimento e aplicação de eletrodo compósito à base de grafite- poliuretano modificado com nanopartículas de níquel para determinação de aminoácidos. 2008. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, [S. l.], 2008.
- [2] TALLMAN, Dennis E.; PETERSEN, Steven L. Composite electrodes for electroanalysis: principles and applications. *Electroanalysis*, [S. l.], v. 2, n. 7, p. 499-510, out. 1990. Wiley.
- [3] SILVA, Rosana Vilarim. Compósito de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. 2003. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, [S. l.], 2003.
- [4] Liu, S.; Luo, T.; Lil, A. Sensitive l-cysteine amperometric sensor based on a glassy carbon electrode modified by MnO_2 nanoparticles. *Instrumentation Science & Technology*, v. 41, p. 382-393, 2013.
- [4] MAGAROTTO, Igor Augusto Coetti e CAVALHEIRO, Eder Tadeu Gomes. Aplicação de um eletrodo compósito de grafite e poliuretano modificado com nanopartículas de cobre, na determinação de cisteína. 2020, Anais.. São Paulo: Universidade de São Paulo - USP, 2020.x'
- [5] MATTIOLI, Isabela A et al. Evaluation of a Graphite-Polyurethane Composite Electrode Modified with Copper Nanoparticles as an Amperometric Flow Detector in a Wall-Jet System for the Determination of Cysteine. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 31, n. 2, p. 370-380, 2020

- [6] XI, Lingling; WANG, Fengli; ZHU, Zuoyi; HUANG, Zhongping; ZHU, Yan. Ion-exchange chromatography combined with direct current amperometric detection at CuNPs/reduced graphene oxide–chitosan composite film modified electrode for determination of monosaccharide composition of polysaccharides from *Phellinus igniarius*. *Talanta*, Volume 119, 2014, Pages 440-446.
- [7] CERVINI, Priscila. Aplicação de Eletrodos Compósito a Base de Poliuretana-Grafite. 2007. 191 f. Tese (Doutorado) – Curso de Ciências (Química Analítica), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
- [8] SILVA, João Vitor. Desenvolvimento e aplicação de eletrodo compósito à base de grafite- poliuretana modificado com nanopartículas de níquel para determinação de aminoácidos. 2021. Bacharelado em Química - Instituto de Química de São Carlos, [S. I.], 2021.
- [9] MATTIOLI, Isabela A et al. Electrochemical investigation of a graphite-polyurethane composite electrode modified with electrodeposited gold nanoparticles in the voltammetric determination of tryptophan. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 835, p. 212-219, 2019T
- [10] BARROS, Caio. Desenvolvimento de eletrodos compósitos à base de grafite e poliuretana modificados com “fly ash” na determinação simultânea de cátions metálicos. 2020. Qualificação (Pós Graduação em Química) - Instituto de Química de São Carlos, [S. I.], 2020.