

SENSOR ELETROQUÍMICO PORTÁTIL E MINIATURIZADO PARA DETECÇÃO DE DICLOFENACO EM AMOSTRAS DE ÁGUAS

Palavras-Chave: SENSORES MINIATURIZADOS, POLUENTE EMERGENTE, DICLOFENACO

Autores(as):

EDUARDO SANTOS PEREIRA, FE - UNICAMP

MSc WENDEL FERREIRA DOS SANTOS (coorientador), IQ - UNICAMP

Prof. Dr. WILLIAM REIS DE ARAUJO (orientador), IQ - UNICAMP

INTRODUÇÃO

O diclofenaco é um anti-inflamatório não esteroide usado para reduzir inflamações e sintomas de dor. No entanto, seu acúmulo em ambientes aquáticos, por meio de excreção após metabolizado ou de descarte inadequado, pode causar prejuízos aos ecossistemas locais, por exemplo causando má formação na fase embrionária de peixes na região afetada.¹

Além disso, métodos convencionais de tratamento de água tendem a apresentar taxas de remoção inferiores a 25% para essa molécula, demonstrando uma tendência a persistir no meio aquoso em que se encontra, necessitando assim de monitoramento constante.² Por conta desses fatores, o diclofenaco pode ser considerado um poluente emergente, que seria um grupo de compostos recentemente detectados em baixíssimas concentrações (alcançando até ng L^{-1}) em matrizes ambientais e que ainda não possuem legislações bem estabelecidas quanto quantidades máximas seguras para sua exposição.³ Para detecção destes, normalmente são utilizadas técnicas cromatográficas como HPLC-MS e GC-MS que, além de possuírem alto custo, exigem pessoas capacitadas para sua operação e geram uma quantidade significativa de resíduo por análise. Com base nisso, este trabalho propõe o desenvolvimento de sensores eletroquímicos portáteis miniaturizados, de baixo custo, de fácil manuseio, biodegradáveis e descartáveis.

METODOLOGIA

2.1 FABRICAÇÃO DO SENSOR

Para fabricação do sensor foi utilizado a técnica de *Laser Scribing Graphene* (LSG), que consiste na carbonização superficial de um material isolante (nesse caso, papel cromatográfico) para gerar um material condutor análogo a grafeno que formará os eletrodos do dispositivo.⁴ O layout dos sensores fabricados consiste em um sistema convencional de 3 eletrodos. A principal vantagem desse método consiste na redução da quantidade de possíveis reagentes tóxicos envolvidos durante o procedimento.

Para a utilização de papel como substrato, é necessário realizar um tratamento anti-chamas prévio, submergindo-o por 10 minutos em solução de tetraborato de sódio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Após esta etapa, foi feita a impermeabilização do substrato para minimizar sua hidrofobicidade.⁴ Para isso, o papel cromatográfico foi impresso duas vezes com cera de cor amarela, em impressora de cera Xerox ColorQube, sendo este mesmo papel submetido a aquecimento em estufa a $150 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 minutos após

cada etapa de impressão com cera amarela a fim de promover a permeação da cera em sua estrutura celulósica.

Para a carbonização, foi utilizada uma gravadora a laser UV controlada por computador. Esta possuía duas variáveis para gravação (potência do laser e velocidade de gravação) que foram ajustadas a fim de adquirir o material carbonáceo mais condutivo e de maneira reprodutível ao final do processo.

Após a gravação, os contatos elétricos dos eletrodos foram pintados com tinta de prata; e a trilha do pseudo-referência foi pintada com tinta de Ag/AgCl. Para tornar a secagem da tinta mais rápida, submeteu-se os sensores a aquecimento em estufa a 70 °C por 20 minutos. Em seguida, a área geométrica dos eletrodos foi delimitada, com fita dupla face acrílica 3M. Uma esquematização de todo o procedimento de fabricação desses sensores encontra apresentado na Figura 1.



Figura 1: Esquematização da fabricação do sensor eletroquímico miniaturizado portátil. O papel tratado com tetraborato de sódio é levado à impressora de cera colorida Xerox para impressão das 2 camadas de cera amarela. Em seguida, é feita a gravação do layout dos eletrodos na gravadora a laser. Por fim, os contatos elétricos são pintado com tinta de Ag e o eletrodo de referência (pseudo-referência) é pintado com a tinta de Ag/AgCl.

2.1.1 OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DO LASER UV

Para otimização das condições do laser UV, foram carbonizados em sequência 3 quadrados ($l = 1$ cm) que tiveram sua resistência medida qualitativamente com multímetro para cada uma das condições de gravação avaliadas. Primeiro, fixou-se a velocidade de gravação (50% da capacidade máxima do equipamento) e se variou a potência do laser (de 10 a 100%); em seguida, se fixou a potência do laser (40% - valor em que foi obtida menor resistência previamente) e variou-se a velocidade de gravação (de 10 a 100%). A partir desse estudo, pode-se verificar que os melhores resultados foram decorrentes da potência do laser 40% e de velocidade de gravação 50%.

2.2 AVALIAÇÃO DO SISTEMA ELETROQUÍMICO E QUANTIFICAÇÃO DO DICLOFENACO

2.2.1 REPRODUTIBILIDADE DA FABRICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DA ÁREA ELETROATIVA

Para caracterização preliminar dos sensores, foi utilizada a técnica de voltametria cíclica em uma faixa de potencial de -0,3 a 0,8 V utilizando uma sonda redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-/3-}$ 5,0 mmol L⁻¹ em KCl 0,1 mol L⁻¹ em potenciostado AutoLab PGSTAT 204N. A partir dessas análises, avaliou-se a reprodutibilidade do processo de fabricação e determinou-se sua área eletroativa.

2.2.2 AVALIAÇÃO DE pH

Para avaliação da influência do pH na resposta eletroquímica do diclofenaco, foi realizado um estudo de pH por voltametria cíclica. Para tal, utilizou-se tampão Britton-Robinson 0,12 mol L⁻¹ como eletrólito de suporte devido a sua extensa faixa de tamponamento (entre 2 e 12). Dessa maneira, realizou-se este estudo com solução de diclofenaco 5 mmol L⁻¹, numa faixa de potencial de -0,1 a 1,3 V, para os valores de pH: 2, 4, 6, 7, 8 e 10.

2.2.3 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DO ELETRODO

Com objetivo de melhorar a capacidade de transferência de carga do eletrodo de trabalho, e consequentemente a sensibilidade do sistema analítico, avaliou-se sua modificação com os seguintes materiais: Carbon Dots (CD), Carbon Dots dopados com grupos nitrogenados (NCD), e MXene 1%⁵. Também foi verificada a possibilidade de pré-concentração do analito na superfície do eletrodo utilizando um tempo de acumulação de até 5 min.

2.2.4 QUANTIFICAÇÃO DO DICLOFENACO

Para quantificação preliminar do diclofenaco, utilizou-se voltametria de pulso diferencial em uma faixa de concentração de 5 a 25 mg L⁻¹ com o valor de *step* de 7 mV e amplitude de modulação do pulso de 50 mV.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 REPRODUTIBILIDADE DA FABRICAÇÃO E DETERMINAÇÃO DA ÁREA ELETROATIVA

A partir dos valores obtidos por voltametria cíclica para a sonda [Fe(CN)₆]^{4-/3-} em 6 sensores distintos, obteve-se os dados dispostos na Tabela 1 quanto a critérios de reversibilidade da sonda no sensor fabricado junto de suas respectivas corrente e potencial de picos dos processos anódicos e catódicos. Ao se considerar as correntes de pico do processo anódico, pode-se verificar um desvio padrão relativo (DPR) de 5% o que indica uma reprodutibilidade intersensor adequada perante o processo de fabricação.

Tabela 1 – Resultados da caracterização eletroquímica dos eletrodos LSG *em papel cromatográfico propostos*, utilizando 6 diferentes eletrodos.

Sensor	Epa (V)	Ipa (µA)	Epc (V)	Ipc (µA)	Distância de picos (V)	Ipc/Ipa
1	0,2835	7,6616	0,0177	8,6544	0,2658	0,885
2	0,2657	7,5832	0,0177	9,6546	0,2480	0,785
3	0,2696	8,4340	0,0196	7,4400	0,2499	1,134
4	0,2636	7,3807	-0,0061	7,9329	0,2697	0,930
5	0,3470	7,6258	0,0375	6,9553	0,3845	1,096
6	0,2736	8,1216	-0,0101	9,5528	0,2837	0,850

Considerando o comportamento apresentado pela sonda [Fe(CN)₆]^{4-/3-} no sensor desenvolvido como reversível, foi possível determinar sua área eletroativa a partir da equação de Randles-Sevcik. Assim, a área eletroativa calculada foi de 0,094 cm² o que, ao comparar com a área geométrica esperada para um eletrodo circular de diâmetro 0,3 cm (0,071 cm²), indica um aumento de, aproximadamente, 32,4% de área (possivelmente devido a rugosidade do material LSG).

3.2 AVALIAÇÃO DE pH

Para a avaliação de pH para identificar a melhor condição para realização das análises com diclofenaco, obteve-se os voltamogramas cíclicos dispostos na Figura 2. A partir destes, os valores dos respectivos potencial e corrente de pico dos processos anódicos podem ser observados na Tabela 2. Com base nos resultados adquiridos, o melhor valor de pH para realizar a quantificação da molécula de diclofenaco seria em pH 8 por apresentar o maior valor de corrente.

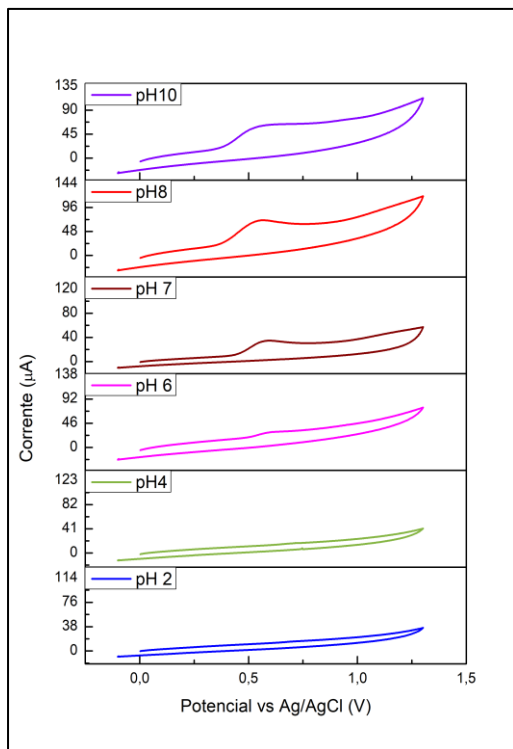


Tabela 2: Valores de potencial e de corrente de pico obtidos para a solução de diclofenaco em diferentes valores de pH.

pH	Epa (V)	Ipa (µA)
2	-	-
4	-	-
6	0,60501	3,6831
7	0,57724	16,932
8	0,53955	30,710
10	0,56137	20,561

Figura 2: Voltamogramas cíclicos obtidos para estudo de pH feitos com solução de diclofenaco 5 mmol L⁻¹ em tampão Britton-Robinson 0,12 mmol L⁻¹

3.3 MODIFICAÇÃO DE SUPERFÍCIE DO ELETRODO

A partir dos voltamogramas adquiridos, representados na Figura 3, pode-se extrair seus respectivos valores de potencial e corrente de pico para o processo oxidativo do diclofenaco, dispostos na Tabela 3. A partir desses resultados, pode-se verificar que não houve diferença significativa entre as correntes para t = 0 e t = 5 minutos. Além disso, pode-se constatar o ganho de corrente para cada um dos modificantes CD, NCD e MXene sendo estes de 10, 20, e 30%, respectivamente.

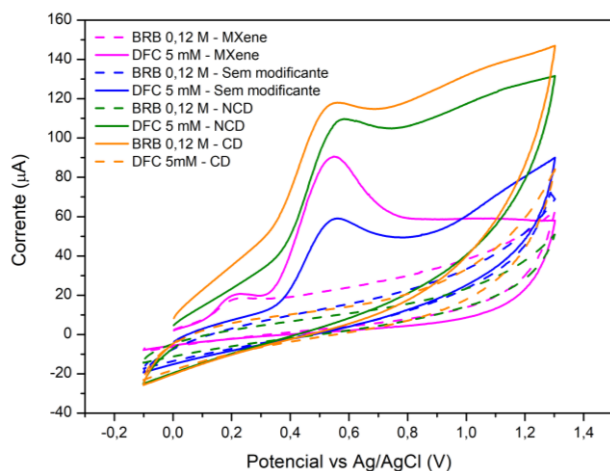


Tabela 3: Potencial e corrente de pico para os modificantes propostos

Modificante	Potencial (V)	Ipa (µA)	t (min)
CD	0,4900	36,366	0
CD	0,5217	36,029	5
NCD	0,5336	37,437	0
NCD	0,5554	41,386	5
MXene	0,5400	42,838	0
MXene	0,5336	44,293	5

Figura 3: Voltamogramas cíclicos do comportamento do diclofenaco em diferentes modificantes

3.4 QUANTIFICAÇÃO DO DICLOFENACO

Por meio da técnica de voltametria de pulso diferencial, cujos respectivos voltamogramas podem ser verificados na Figura 4A, elaborou-se uma curva de calibração para diclofenaco em pH 8 na faixa de concentração de 5 a 25 mg L⁻¹, assim como representada na Figura 4B. A partir desta, pode-se constatar linearidade em relação a corrente medida para a faixa de concentração estudada ($r^2 \geq 0,99$), confirmando a existência de correlação entre esses fatores.

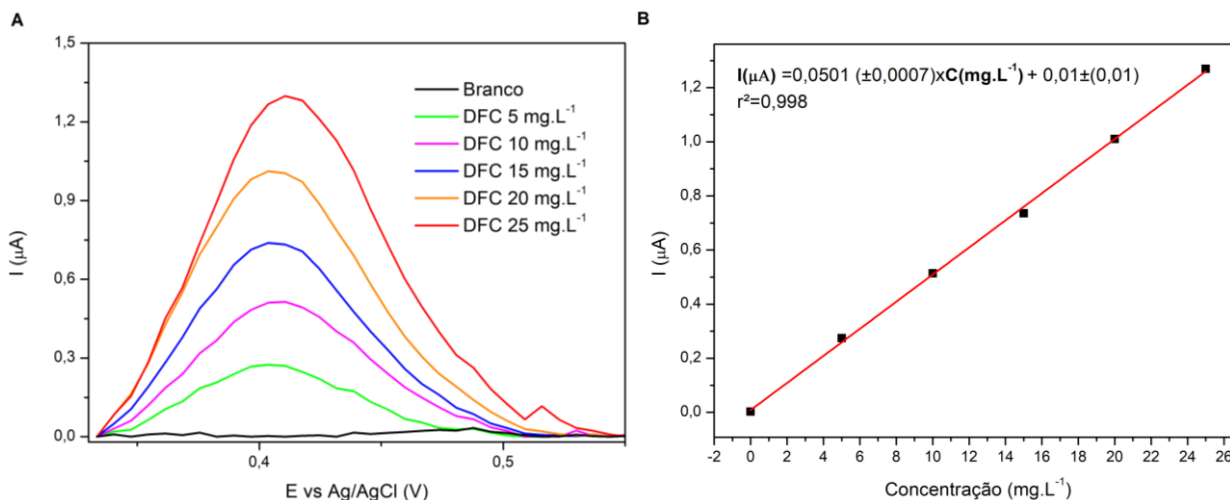


Figura 4: Voltamogramas de pulso diferencial (A) e curva de calibração (B) para soluções padrão de diclofenaco em pH 8 na faixa de concentração de 5 a 25 mg L⁻¹. Equação da curva de calibração sendo:

$$I(\mu A) = 0,0501(\pm 0,0007) \times C(\text{mg L}^{-1}) + 0,01(\pm 0,01)$$

CONCLUSÃO

Nessa pesquisa, foi possível, criar condições necessárias para fabricação de um sensor portátil, miniaturizado e de fácil manuseio para a detecção de diclofenaco. Além de conseguir parametrizar o substrato de uma forma reprodutível, foi possível identificar um modificante apropriado para melhor desempenho analítico, sendo o MXene 1% que resultou um ganho significativo aproximadamente de 30 % nos valores de corrente. Estudou-se o comportamento voltamétrico do diclofenaco por meio da voltametria cíclica. Foi possível a calibração do sensor na faixa de concentração de 5,0 a 20 mg.L⁻¹, utilizando a técnica de voltametria de pulso diferencial. Nota-se que para completar o estudo, ainda se faz necessário análise de interferentes e a detecção de diclofenaco em amostras de água natural para verificar a potencialidade do método em situações reais.

BIBLIOGRAFIA

1. Horie, Y. *et al. J. Appl. Toxicol.* **39**, 622–629 (2019).
2. Alessandretti, I., Rigueto, C. V. T., Nazari, M. T., Rosseto, M. & Dettmer, A. *J. Environ. Chem. Eng.* **9**, 106743 (2021).
3. Montagner, C. C., Vidal, C. & Acayaba, R. D. *Quim. Nova* **40**, 1094–1110 (2017).
4. Pinheiro, T. *et al. Adv. Mater. Interfaces* **8**, 1–12 (2021).
5. Zhang, Y., Jiang, X., Zhang, J., Zhang, H. & Li, Y. *Biosens. Bioelectron.* **130**, 315–321 (2019).