



## Modificação da superfície de eletrodos para remoção de metais pesados em efluentes

### Electrodes surface modification for removal of heavy metals in wastewater

Bianca Rafaelle da Silva<sup>1</sup>, Melissa Giacomet Mezzalira<sup>2</sup>, Johny Paulo Monteiro<sup>3</sup>

#### RESUMO

A evolução tecnológica tem produzido quantidades cada vez maiores de resíduos que demandam descarte adequados, tratamento e/ou processos de reutilização. Particularmente existe uma preocupação grande com efluentes contendo metais pesados que são produzidos em indústria de baterias. Assim, no presente trabalho, o objetivo foi realizar e estudar a eficiência da modificação da superfície de eletrodos de grafite com grupos amina. Esse grupo orgânico é versátil e poderia incorporar bom potencial para que o eletrodo possa ser aplicado na remoção de metais de maneira mais seletiva de efluentes. Microclusters de ouro foram eletroquimicamente sintetizados na superfície dos eletrodos. Na sequência cisteamina foi imobilizada sobre ouro, explorando a interação química forte que existe entre ouro e grupo tiol (--SH) presente na molécula orgânica. O eletrodo modificado foi caracterizado eletroquimicamente e por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados mostraram que a presença dos microclusters de ouro potencializou as respostas eletroquímicas e o mapeamento elementar mostrou que a cisteamina foi imobilizada sobre o ouro. Os sinais eletroquímicos também foram melhorados após aminação com cisteamina. Assim, foi possível realizar a modificação da superfície de eletrodos de grafite com grupos amina, a qual pode facilmente ser usado diretamente para complexação seletiva de metais ou para a imobilização química de ligantes específicos de metais.

**PALAVRAS-CHAVE:** Clusters de ouro, eletroquímica, eletrodo impresso.

#### ABSTRACT

Technological evolution has produced increasing amounts of waste that require adequate disposal, treatment and/or reuse processes. There is particularly great concern about effluents containing heavy metals that are produced in the battery industry. Thus, in the present work, the objective was to carry out and study the efficiency of modifying the surface of graphite electrodes with amine groups. This organic group is versatile and could have good potential so that the electrode can be applied to remove metals more selectively from effluents. Gold microclusters were electrochemically synthesized on the surface of the electrodes. Subsequently, cysteamine was immobilized on gold, exploiting the strong chemical interaction that exists between gold and the thiol group (--SH) present in the organic molecule. The modified electrode was characterized electrochemically and by scanning electron microscopy. The results showed that the presence of gold microclusters enhanced the electrochemical responses and elemental mapping showed that cysteamine was immobilized on gold. The electrochemical signals were also improved after amination with cysteamine. Thus, it was possible to perform surface modification of graphite electrodes with amine groups, which can easily be used directly for selective complexation of metals or for chemical immobilization of specific metal ligands.

**KEYWORDS:** Gold clusters, electrochemistry, printed electrode.

<sup>1</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: biasil@alunos.utfpr.edu.br. ID Lattes: 4949807668854185.

<sup>2</sup> Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: melissagiacommet@gmail.com. ID Lattes: 3379801668570403.

<sup>3</sup> Docente no Curso Licenciatura em Química/Química/Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Apucarana, Paraná, Brasil. E-mail: johnypmonteiro@gmail.com. ID Lattes: 5157402662010182.



## INTRODUÇÃO

Os metais pesados representam uma ameaça significativa ao meio ambiente e à saúde pública. Embora estes metais ocorram naturalmente, a sua libertação descontrolada devido ao aumento das atividades industriais, agrícolas e urbanas tem um impacto profundo nos ecossistemas e no bem-estar humano. A indústria das baterias, embora essencial para a sociedade, enfrenta desafios significativos devido à sua forte dependência de elementos tóxicos como o chumbo, o cádmio e o níquel para melhorar o desempenho das baterias. Esta dependência de tais materiais perigosos levanta preocupações substanciais para o ambiente e a saúde pública, desde a extração de matérias-primas até à eliminação inadequada de baterias no final do seu ciclo de vida, o que coloca uma pressão sobre os recursos naturais da Terra.

Inúmeras tecnologias são empregadas para tratamento de água e resíduos contaminados com metais pesados. Esses métodos abrangem precipitação química, troca iônica, filtração, decantação, neutralização e recuperação evaporativa, conforme observado por SUN et al. (2017). No entanto, é crucial reconhecer que estes processos podem apresentar desvantagens significativas, incluindo a remoção incompleta de metal, a necessidade de investimentos dispendiosos em equipamentos, o elevado consumo de energia e a geração de resíduos secundários. Além disso, podem levar à formação de lamas tóxicas e outros resíduos que requerem tratamentos adicionais do solo e do ar.

Segundo SCHULTZ (2003), uma alternativa cada vez mais viável envolve a recuperação de metais de soluções diluídas através de tratamento eletroquímico. Este método oferece vantagens como a obtenção de metais em sua forma metálica sem adição de reagentes extras. A água ou soluções tratadas podem muitas vezes ser recicladas, a deposição seletiva de metais específicos em misturas é alcançável, a geração de resíduos sólidos (lodos) é minimizada, as ligas metálicas podem ser depositadas, os custos operacionais permanecem competitivos e o sistema é simples e compacto de utilizar (SCHULTZ, 2003).

Neste contexto, foram conduzidos estudos com o intuito de avaliar a viabilidade da utilização de eletrodos de carbono com potencial para a remoção seletiva de metais provenientes de resíduos industriais. Assim, ilhas de ouro foram eletroquimicamente produzidas sobre o eletrodo com o intuito de otimizar as respostas eletroquímicas. Além disso, foi conduzido um estudo sobre a imobilização da cisteamina e uma avaliação das respostas resultantes na modificação. Adicionalmente, o presente trabalho teve por objetivo ainda analisar a eficiência da modificação da superfície de eletrodos de grafite com grupos amina.

## MATERIAS E METODOS

Um potencial de 1,7 V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl foi aplicado no eletrodo de grafite, utilizando um carbono como contraeletrodo durante um período de 360 segundos em água para fins de limpeza. Medidas eletroquímicas foram conduzidas



com o auxílio de um bipotenciostato/galvanostato (Metrohm, modelo  $\mu$ Stat 400). Posteriormente, os eletrodos passaram por um processo de enxágue com água deionizada, seguido da aplicação de um potencial constante de  $-0,4$  V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl, com duração de 40 a 300 s, em uma solução aquosa de 1 M de  $\text{HAuCl}_4$  em 0,5 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para produção de AuClu. Essa metodologia foi baseada no relatado por (Kayabay et al, 2022). Análises por voltametria cíclica (VC) foram realizados dos eletrodos Gr/AuClu utilizando uma solução de ferrocianeto de potássio (KFC) 1 mM em 0,5 mol/L de KCl. As velocidades de varredura variaram de 25 mV/s, com incrementos de 10 mV.

Uma solução contendo 20 mM de cisteamina foi aplicada (aproximadamente 50  $\mu$ L) sobre os eletrodos de Gr/AuClu previamente enxaguados. Em seguida, um potencial constante de 1,2 V em relação ao eletrodo de referência Ag/AgCl foi aplicado nos eletrodos de Gr/AuClu por um período de 20 min, enquanto imersos na solução contendo cisteamina. Posteriormente, o eletrodo aminado foi submetido a um processo de enxágue com água para remoção de resíduos. Outra estratégia foi empregada para a imobilização de grupos amina. Nesse caso, uma alíquota de 50  $\mu$ L de uma solução de cisteamina com concentração de 60 mM foi aplicada na região ativa do eletrodo Gr/AuClu por um período de 30 min. Após, o eletrodo aminado passou por uma etapa de enxágue com água.

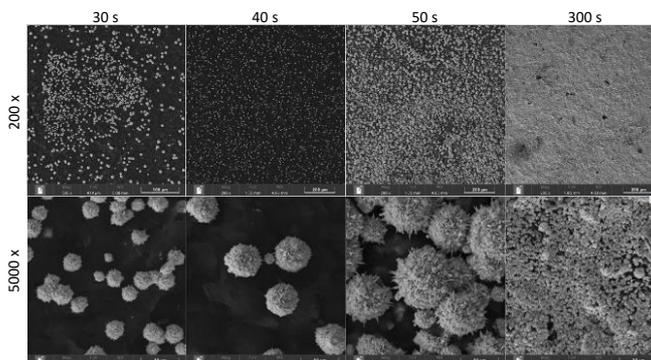
Imagens dos eletrodos foram obtidas por meio de um microscópio eletrônico de varredura equipado com um detector EDS acoplado (MEV, TESCAN, VEGA).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A síntese de AuClu sobre eletrodos baseados em carbono já tem sido proposta e tem mostrado uma melhora no sinal eletroquímico (Kayabay et al, 2022). A síntese de AuClu sobre um eletrodo de grafite foi otimizada com respeito ao tempo de síntese eletroquímica. O potencial empregado foi fixo em 1,2 V, a qual é o mínimo para reduzir ouro à AuClu de maneira controlada. Imagens por MEV dos AuClu para cada condição de síntese estão mostradas na Figura 1. Os AuClu produzidos tiveram a forma de esferas com superfície rugosa conforme também foi obtido por outro estudo (Kayabay et al, 2022). O diâmetro médio das partículas claramente foi maior à medida que o tempo de síntese aumentou até 50 s. Esse é um resultado esperado já que a aplicação de um maior tempo de crescimento resulta em partículas maiores.

Os diâmetros médios foram  $5,5 \pm 0,6$  e  $9,2 \pm 0,9$  (média de 50 partículas) para os tempos de 30 e 40 s, respectivamente. Não foi possível obter o diâmetro com precisão para 50 s pois as partículas estão claramente aglomeradas, sem contornos precisamente definidos e sobrepostas. Um filme formado de partículas aglomeradas e sem contornos definidos foi observado na condição de 300 s.

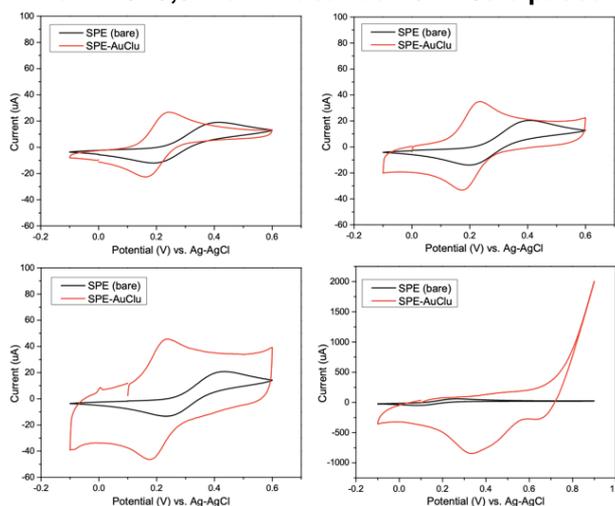
**Figura 1- Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (magnificações de 200x e 5000x) sob diferentes tempos de síntese eletroquímica de AuClu.)**



Fonte: Autoria própria 2023.

Os eletrodos de Gr/AuClu produzidos foram submetidos a medidas de CV na faixa de -0.1 à 0,6 V em meio de KFC 1 mM em KCl para avaliar o sinal produzido pelos eletrodos. Os voltamogramas estão apresentados na Figura 2 e compara os sinais dos eletrodos de grafite antes e depois da síntese de AuClu.

**Figura 2 - Voltamogramas para eletrodos de grafite com e sem AuClu obtidos em diferentes tempos de síntese eletroquímica. As medidas foram realizadas para KFC 1 mmol.L<sup>-1</sup> em KCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> usando 25 mV/s e passo de 10 mV.**



Fonte: Autoria própria 2023.

As voltametrias cíclicas mostram que o pico anódico se deslocou para menores valores de potencial para eletrodo de grafite/AuClu produzidas nos tempos entre 30 e 50 s, se comparado com eletrodo de grafite sem AuClu. Assim, o perfil do voltamograma para KFC se ajustou melhor o comportamento reversível das reações eletroquímicas de KFC (sinais anódicos ( $I_{ap}$ ) e catódico ( $I_{cp}$ ) espelhados). Além disso, as  $I_{ap}$  aumentaram nesses eletrodos comparativamente a  $I_{ap}$  obtida para eletrodo de grafite sem AuClu. As correntes de pico anódico aumentaram em 10,2, 5,77 e 4,33  $\mu\text{A}$  para 30, 40 e 50 s, respectivamente. Para o eletrodo de grafite produzido em tempo extrapolado de 300 s, o perfil do voltamograma mudou bruscamente indicando a ocorrência de reações mais complexas. O eletrodo produzido na condição de 30 s de síntese foi aquele com sinal eletroquímico otimizado e foi escolhido para proceder com as posteriores análises. A presença de AuClu

menores (mostram maior área de superfície com respeito ao volume) teve papel fundamental no melhor desempenho eletroativo (Kayabay et al, 2022).

Uma das abordagens para alcançar a remoção seletiva por meio de redução eletroquímica, envolve a modificação dos eletrodos por ativação química permitindo uma adsorção mais seletiva do metal alvo, seguida de sua redução. Para desenvolver um eletrodo que tenha potencial para esse tipo de aplicação, a inserção de moléculas contendo grupos aminas nos eletrodos de carbono é uma estratégia utilizada. As aminas, conhecidas por sua elevada reatividade, demonstraram versatilidade ao possibilitar tanto a adsorção direta de metais por meio de complexação, quanto permite a imobilização de ligantes que poderiam ser utilizados posteriormente para a captura específica de metais. A aminação da superfície do eletrodo é normalmente a estratégia utilizada para possibilitar a imobilização adequada de outras moléculas ou íons metálicos sobre superfícies. Assim, a imobilização de cisteamina sobre o eletrodo foi avaliada e duas estratégias foram testadas: *drop coating* e *electrochemistry coating*. Voltamogramas cíclicos (não mostrados) para KFC foram obtidos para os AuClu/eletrodo aminados.

**Figura 3 – Mapeamento elemental de Au (região em laranja) e S (verde) por EDS em imagem obtida por MEV para o eletrodo Eletrodo de Gr/AuClu/-NH<sub>2</sub>.**



Fonte: Autoria própria 2023.

A variação da  $I_{pa}$  das eletrodo de Gr/AuClu/-NH<sub>2</sub> com respeito a eletrodo de Gr/AuClu foi de 4,6 para *drop coating* e 4,9 para *electrochemistry coating*. Uma vantagem ligeiramente maior para a aminação eletroquímica foi observada. Assim, a presença da cisteamina sobre o eletrodo aminado através de *electrochemistry coating* foi avaliada por um mapeamento elemental para Au e S realizado por EDS (Figura 3). As regiões em laranja e verde claro representam Au e S, respectivamente. Fica evidente que os clusters ocorridos na imagem tem composição química constituída em ouro. Além disso, foi observado que a pequena ocorrência de S é concentrada basicamente em regiões em que os AuClu estão presentes. Isso sugere fortemente que a imobilização de cisteamina ocorre por meio da adsorção química sobre o eletrodo mediante ao estabelecimento de ligações do tipo Au—S nos AuClu.



## CONCLUSÃO

Com base nos experimentos e resultados obtidos durante a pesquisa, conclui-se que foi possível produzir um eletrodo modificado cluster de ouro e sequencialmente com cisteamina (grupos amins). A presença tanto de cluster de ouro como de cisteamina atuaram no sentido de otimizar as respostas eletroquímicas do eletrodo. O método de imobilização eletroquímica de cisteamina mostrou-se mais eficiente. O eletrodo aminado produzido tem potencial para ser utilizado para a detecção seletiva de metais pesados por meio da ligação direta do grupo amina com metais ou mediante ao uso dos grupos para imobilização de ligantes específicos para metais.

## AGRADECIMENTOS

Gostaríamos de agradecer a Universidade Tecnológica Federal do Paraná, ao Grupo LAMMAC-Apucarana e ao LAMAP por possibilitarem a realização das pesquisas.

## CONFLITO DE INTERECE

Não há conflito de interesse.

## REFERÊNCIAS

SCHULTZ, Denise Rebechi. **RECUPERAÇÃO DE METAIS PESADOS (Pb, Cu e Ni) DE EFLUENTES INDUSTRIAIS UTILIZANDO REATOR ELETROQUÍMICO DE LEITO PARTICULADO**. Curitiba: Universidade Federal do Paraná., 2003. Disponível em: <https://docs.ufpr.br/~gea/Dissertacao/Denise/DissertacaoCompleta-Schultz.pdf>. Acesso em: 18 set. 2023.

MAINIER, Fernando Benedicto; FERNANDES, Lisiane Heinen; MONTEIRO, Luciane Pimentel Costa. **REMOÇÃO DE ÍONS CÁDMIO DE EFLUENTES LÍQUIDOS ATRAVÉS DE TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS UTILIZANDO TELAS DE AÇO-CARBONO COMO CATODO**. Rio de Janeiro: Universidade Federal Fluminense, 2011. Disponível em: <https://periodicos.uff.br/engevista/article/view/8895>. Acesso em: 18 set. 2023.

REISSMANN, Carlos Bruno; ANDRADE, Maurício Gomes de; MELO, Vander de Freitas; GABARDO, Juarez; SOUZA, Luiz Cláudio de Paula. **Metais pesados em solos de área de mineração e metalurgia de chumbo: I - Fitoextração**. Viçosa - Mg: Brasil Ciência, 2009. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/rbcs/a/hNljRp8byHZMW3cLfKFFPJz/?lang=pt&format=html#>. Acesso em: 18 set. 2023.

A SHOW, Johny Paulo Monteiro; MARTINS, Alessandro Francisco; BONAFE, Elton Guntendorfer; SANTOS, Patricia Daniele dos; TANIGUCHI, Maiara Mitiko; KLEIN, Rosecler Scacchetti. **Trans-resveratrol electrochemical detection using portable device based on unmodified screen-printed electrode**. Apucarana, Pr: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2022. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0731708521005100?via%3Dihub>. Acesso em: 18 set. 2023.