

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ**

**HODIKSON PAZ**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE CROMO A PARTIR DE  
ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE ANILINA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**PATO BRANCO**

**2023**

**HODIKSON PAZ**

**DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE CROMO A PARTIR DE  
ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE ANILINA**

**DEVELOPMENT OF CHROME SENSOR FROM ANILINE  
ELECTROPOLYMERIZATION**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para obtenção do título de Bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador(a): Prof. Dr.<sup>a</sup> Mariana de Souza Sikora

**PATO BRANCO**

**2023**



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/)

Esta licença permite download e compartilhamento do trabalho desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es), sem a possibilidade de alterá-lo ou utilizá-lo para fins comerciais. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



## TERMO DE APROVAÇÃO

### DESENVOLVIMENTO DE SENSOR DE CROMO A PARTIR DE ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE ANILINA

por

Hodikson Paz

Este(a) Trabalho de Conclusão de Curso foi apresentado(a) em 01 de dezembro de 2023 como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Química. O(a) candidato(a) foi arguido(a) pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Mariana de Souza Sikora  
Prof.(a) Orientador(a)

---

Rodrigo Brackmann  
Membro titular

---

Patricia Teixeira Marques  
Membro titular

Nota: O Documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se no SEI processo 23064.056820/2023-10 e documento 3872371

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>7</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>9</b>
2.1	Geral	9
2.2	Específicos	9
<b>3</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>10</b>
3.1	Eletrodos	10
3.1.1	Eletrodo de grafite	11
3.2	Polímeros condutores	11
3.2.1	Polianilina	13
3.3	Eletrodos modificados	16
3.4	Voltametria cíclica	17
3.5	Voltametria de varredura linear	18
3.6	Cromo	19
<b>4</b>	<b>MATERIAL E MÉTODOS</b>	<b>21</b>
4.1	Obtenção da amostra de cromo	21
4.2	Desenvolvimento de eletrodo de carbono grafite	21
4.2.1	Eletropolimerização da polianilina	22
4.2.2	Identificação do Cromo	23
4.3	Metodologia de tratamento de resíduos	25
<b>5</b>	<b>RESULTADOS ESPERADOS</b>	<b>26</b>
5.1	Voltametria cíclica do eletrodo de grafite	26
5.2	Eletropolimerização da anilina	27
5.3	Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)	29
5.4	Estudo voltametria cíclica do cromo	30
5.5	Variação da velocidade de varredura	31
5.6	Influência da concentração de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34
5.7	Curva analítica do padrão de cromo	37
5.8	LSV em amostra real de resíduo industrial	39
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>41</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>42</b>

## RESUMO

As questões ambientais vem sendo cada vez mais debatidas dado os impactos antropogênicos gerados por efluentes industriais. A produção de resíduos contendo metais pesados afeta diretamente meio aquático, terrestre e os seres vivos. Um dos metais que suscita grande preocupação é o cromo, que se apresenta em dois principais estados de oxidação: o trivalente - Cromo (III) e o hexavalente – Cromo (VI). O cromo trivalente é mais estável e é encontrado naturalmente no organismo, integrando-se ao metabolismo sem gerar, naturalmente, complicações para os seres vivos. Entretanto, o seu estado mais oxidado, Cr (VI), é um problema dado sua característica carcinogênica. Por isso, o cromo hexavalente encontra-se na maior parte das listas nacionais e internacionais de materiais de elevada toxicidade, para os quais se aplicam rígidos procedimentos de controle. Sendo assim, neste trabalho foi estudada a síntese e aplicação de um sensor de grafite obtido a partir de pilhas descartadas e modificado com polianilina (PANI). A PANI foi eletropolimerizada a partir do monômero anilina usando a técnica de voltametria cíclica. Para a detecção e quantificação do cromo hexavalente, utilizou-se a técnica de voltametria de varredura linear. A construção do sensor alcançou a detecção do cromo e os resultados obtidos podem servir para base para estudos futuros para o seu aprimoramento.

Palavras chaves: Sensor Eletroquímico; Polianilina; Grafite; Cromo (VI); LSV.

## ABSTRACT

Environmental issues have been increasingly discussed given the anthropogenic impacts generated by industrial effluents. The production of waste containing heavy metals directly affects aquatic and terrestrial environments, as well as living organisms. One of the metals that raises significant concern is chromium, which exists in two main oxidation states: trivalent - Chromium (III) and hexavalent – Chromium (VI). Chromium trivalent is more stable and is naturally found in the organism, integrating into metabolism without naturally causing complications for living organisms. However, its more oxidized state, Cr (VI), is problematic due to its carcinogenic characteristics. Therefore, hexavalent chromium is included in most national and international lists of highly toxic materials, subject to strict control procedures. In this study, the synthesis and application of a graphite sensor obtained from discarded batteries and modified with polyaniline (PANI) were investigated. PANI was electropolymerized from the aniline monomer using cyclic voltammetry. For the detection and quantification of hexavalent chromium, linear sweep voltammetry was employed. The sensor's construction achieved the detection of chromium, and the results obtained can serve as a basis for future studies to enhance its performance.

Keywords: Eletrochemical Sensor; Polyaniline; Graphite; Chromium (VI); LSV

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradecer a minha mãe pelo apoio que foi o mais importante para chegar até aqui. Muitos agradecimentos para a Prof. Dr.<sup>a</sup> Mariana de Souza Sikora que aceitou me orientar neste trabalho. Além de ter disponibilizado todas as ferramentas necessárias para a realização deste projeto, como também auxílio em resoluções e caminhos a seguir durante os percursos difíceis que ocorreram.

Agradeço também a todos os professores do curso de química que me ajudaram nos conhecimentos que adquiri neste longo caminho, os quais também foram cruciais para prosseguir e concluir este trabalho.

A Indústria Aramart e Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) de Curitiba que contribuíram com a amostra residual e a disponibilidade do uso do MEV, ambos imprescindíveis para conseguir avançar esse projeto.

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a relação entre meio ambiente e meios de produção tem crescido constantemente, especialmente no que diz respeito aos resíduos gerados pela indústria. A busca por um desenvolvimento sustentável cresce e isso ocorre pela observação e pelos efeitos dos efluentes no meio ambiente, assim como a contaminação de águas e solos por metais poluentes como elementos traços resultantes das atividades humanas. As principais causas de contaminação são as provocadas por desastres ambientais e em decorrência de acidentes, constituindo boa parte das notificações de contaminação no Brasil (AGUIAR et al., 2002; DA CRUZ MOSCHEM, 2020).

O cromo é um desses metais e apresenta diversas aplicações industriais, incluindo o seu emprego no processo de curtimento de couros, na preservação de madeiras, como pigmentos e como inibidor de corrosão (MATOS, 2006). Entretanto, é um metal poluente e cumulativo no organismo. A ação direta desses contaminantes sobre os seres vivos acontece através do bloqueio de atividades biológicas, especificamente pela inativação enzimática devido à formação de ligações entre o metal e alguns grupos funcionais das proteínas, causando danos irreversíveis em diversos organismos (DA SILVA et al., 2014; VULLO, 2003). O contato com a pele pode causar dermatite alérgica e, mais raramente, provocar ulcerações na pele formando cicatrizes, perfurações do septo nasal, câncer, distúrbios afetivos, irritação neuromuscular, cefaleia, náuseas e desmaios (COLLA et al, 2014). Desse modo, a quantificação deste poluente, em concentrações baixas necessita de técnicas especializadas de alta sensibilidade que permita a detecção de quantidades traço, como por exemplo a espectrometria de absorção Atômica (EAA), espectrometria de emissão Óptica, Cromatografia Iônica (IC), entre outras. No entanto, é importante destacar que esses equipamentos têm um custo elevado, e a condução dessas análises exige pré-tratamento das amostras, além de um tempo significativo para a conclusão do processo.

Uma alternativa para análises de baixas concentrações, além das técnicas analíticas convencionais, são as técnicas eletroanalíticas. A voltametria de varredura linear, apesar de não oferecer uma precisão tão elevada em concentrações



extremamente reduzidas, destaca-se por seu baixo custo e execução rápida. Essa técnica tem despertado interesse em estudos, demandando o desenvolvimento de sensores eletroquímicos capazes de detectar e quantificar os contaminantes desejados.

Diante das vantagens da voltametria de varredura linear, destaca-se o interesse crescente em sensores eletroquímicos capazes de oferecer uma alternativa eficiente e acessível para a quantificação de contaminantes. No contexto dessas inovações, é fundamental compreender que os sensores eletroquímicos são materiais eletródicos, capazes de responder a processos faradaicos de transferência de elétrons de espécies em solução.

A utilização criteriosa de materiais desempenha um papel crucial no desenvolvimento de sensores eletroquímicos eficientes. Entre os materiais empregados, destacam-se metais nobres, como ouro ou platina, e materiais condutores de alta área superficial, como o carbono vítreo. Esses componentes não apenas servem como eletrodos, mas também atuam como matriz para o depósito de substâncias adicionais capazes de reagir com espécies específicas, como é o caso dos eletrodos a base de polímeros condutores.

A modificação estratégica de eletrodos utilizando polímeros condutores, a exemplo da polianilina, destaca-se como uma abordagem que potencializa a sensibilidade de detecção do sensor. Essa sinergia entre a escolha criteriosa de materiais e a modificação específica dos eletrodos contribui significativamente para a eficácia e a precisão dos sensores eletroquímicos.

Após a síntese dos sensores eletroquímicos, é imperativo submetê-los a testes de seletividade, relacionados à espécie a ser quantificada, e avaliar a sensibilidade do eletrodo, ou seja, a concentração mínima da espécie de interesse à qual o sensor responde. Diversas técnicas eletroquímicas podem ser empregadas para essa finalidade, incluindo a voltametria de onda quadrada, voltametria de pulso diferencial e voltametria de varredura linear. Esta última, em particular, envolve a aplicação de potenciais iniciais e finais em uma varredura direta para induzir um processo redox, identificando a concentração da espécie analisada por meio de picos catódicos ou anódicos. Devido à facilidade de execução dessas análises, esse método destaca-se

como uma excelente alternativa para a detecção e quantificação de metais poluentes, como o cromo.

Considerando o exposto, o objetivo deste estudo foi sintetizar a polianilina por meio da eletropolimerização da anilina sobre um eletrodo de grafite proveniente de pilhas descartadas. A polianilina foi obtida por eletropolimerização utilizando a técnica de voltametria cíclica, e a detecção e quantificação do analito de interesse, o cromo hexavalente, foram realizadas por meio da aplicação da técnica de Voltametria de Varredura Linear (Linear Sweep Voltammetry - LSV).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Geral

Sintetizar sensor eletroquímico a base de eletrodo de grafite e polianilina para realizar a identificação de cromo hexavalente em efluente industrial.

### 2.2 Específicos

- Sintetizar a PANI no eletrodo de grafite mediante voltametria cíclica em meio eletrolítico contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Caracterizar o eletrodo de grafite/PANI via microscopia eletrônica de varredura.
- Caracterizar o eletrodo de grafite/PANI por voltametria cíclica.
- Verificar a sensibilidade do eletrodo grafite/PANI com relação ao cromo hexavalente.
- Otimizar a sensibilidade do eletrodo de grafite/PANI por meio da variação dos parâmetros concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e velocidade de varredura.
- Construir uma curva analítica referente a quantificação do cromo hexavalente.
- Analisar um resíduo industrial contendo cromo por voltametria de varredura linear.

### 3 REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1 Eletrodos

Um eletrodo é um condutor elétrico que é usado para estabelecer um contato elétrico com um circuito ou meio ambiente específico, a fim de permitir a passagem de corrente elétrica através desse meio. Na química é normalmente usado para a detecção de elementos de interesse ou para o acompanhamento de processos redox em solução.

Há diversos tipos de eletrodos utilizados em análises eletroquímicas, como platina, ouro, prata e o grafite. Todos estes materiais são eletroquimicamente inertes, sendo esta uma característica desejável para que ocorra a obtenção de dados e informações eletroanalíticas (BERTOTTI, 2006; KARIMI ET AL., 2019; LOWINSOHN; PEREIRA, 2020).

Destes materiais utilizados, os mais usuais são o de platina e carbono. Este segundo pode ser construído por diferentes técnicas de preparação, as quais resultam em variados tipos de superfícies, estruturas e características que acabam por interferir na análise (POSSEBON, 2019).

Além de sua composição, os eletrodos são divididos em três tipos, o de trabalho que é composto pelos materiais inertes citados anteriormente, o de referência, dentro os quais destacam-se os eletrodos: reversível de hidrogênio, cloreto de prata (Ag/AgCl) e o eletrodo calomelano (Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). O último eletrodo é também conhecido como contra-eletrodo e geralmente se utiliza platina ou carbono. O eletrodo de trabalho é onde ocorre reação de interesse em uma análise. O eletrodo de referência tem como função fornecer um potencial elétrico fixo e definido (SILVA JR ET AL., 2000) mas nele não passa corrente por conta de sua alta resistência. No contra eletrodo ocorrem reações eletroquímicas complementares, pelas quais geralmente não se tem interesse (OLIVEIRA, 2021), além disso, tem como papel principal fechar o circuito elétrico sendo um coletor de corrente.

### **3.1.1 Eletrodo de grafite**

O grafite, sendo um material de alta pureza, de alta condutividade e resistência a corrosão é de muita importância para os estudos eletroquímicos. O grafite pode ser utilizado como um eletrodo de trabalho e como contra-eletrodo, entretanto é mais utilizado como eletrodo de trabalho, dado a sua maior facilidade de manipulação em termos de tamanho e diâmetro. Tal alteração da superfície do grafite possibilita a utilização de vários modificadores diferentes, havendo a possibilidade da melhora da sensibilidade e seletividade desses eletrodos em determinados processos analíticos (BAIO ET AL., 2014).

Além disso, uma forma de melhorar um eletrodo de grafite para as aplicações eletroanalíticas é por meio de processos em que ocorrem a modificação do mesmo por meio de materiais depositados em sua superfície. Essas modificações englobam uma ampla variedade de materiais, desde nanomateriais de carbono, nanopartículas, nanocompósitos metálicos, líquidos iônicos e polímeros condutores (SANTOS, 2020).

### **3.2 Polímeros condutores**

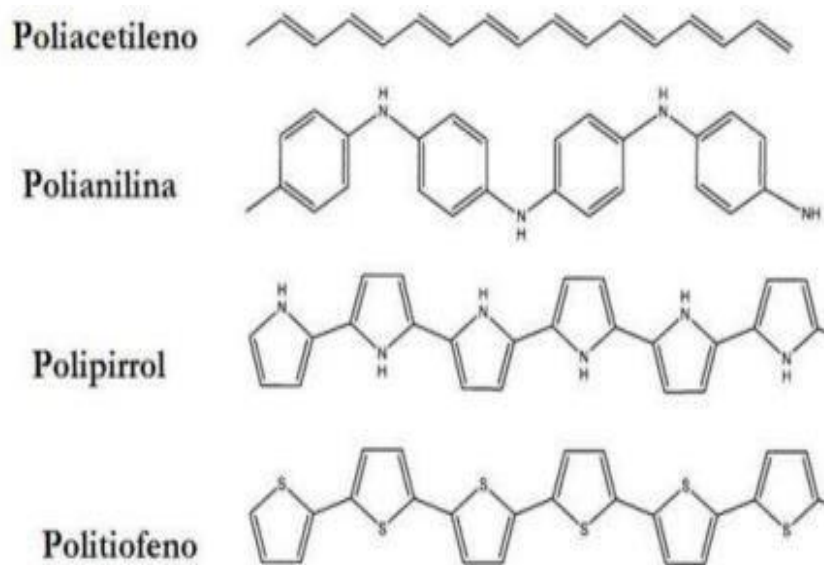
Os polímeros, de forma geral, são amplamente utilizados em diversos setores econômicos no mundo e possuem uma vasta quantidade deles, variando sua composição de monômeros, forma estrutural e interações químicas que variam suas características e suas classes. Uma delas são os polímeros condutores, que tem sido fonte de estudos e pesquisas dado sua característica condutora relativamente interessante se comparado aos metais (MORETO, 2006; WESSLING, 1998).

As principais vantagens dos polímeros condutores ou conjugados como materiais sensoativos são: (a) há diversos tipos de polímeros conjugados que podem ser usados; (b) são materiais de custo relativamente baixo e as técnicas usadas para obtenção do sinal elétrico são comparativamente mais baratas; (c) polímeros com reconhecimento molecular podem ser usados para produzir sensores altamente específicos e sensíveis; (d) esses sensores realizam análises relativamente rápidas, (e) suas propriedades podem ser combinadas controlando-se a formação da camada

sensoativa de modo a ter uma ampla faixa de resposta para os mais diversificados analitos (MEDEIROS et al, 2012).

Destes polímeros condutores, os mais conhecidos são poliacetileno, polianilina, polipirrol e politiofeno (Figura 1), os quais apresentam em suas estruturas poliméricas, cadeias contendo duplas ligações C=C, o que permite com que haja um fluxo de elétrons em determinadas condições específicas de dopagem.

FIGURA 1 - polímeros condutores



FONTE: (AUGUSTO, 2009)

Esse fluxo de elétrons pode ser considerado como resultado de defeitos estruturais na cadeia polimérica, originados durante o processo de polimerização. Assim, os polímeros condutores apresentam propriedades elétricas, magnéticas e ópticas semelhantes às propriedades dos semicondutores e até mesmo de alguns metais, sendo capazes de conduzir eletricidade (AUGUSTO, 2009; SOLER, 2018).

Na maioria dos polímeros condutores, a formação de sua característica de condução, como no caso do polipirrol e politiofeno, o processo de dopagem ocorre simultaneamente com a oxidação da cadeia. Elétrons são retirados da cadeia durante a oxidação e há inserção de contra íons (dopantes) para balancear a carga (FAEZ, 2000), porém se tratando da polianilina, seu processo de dopagem é muito mais

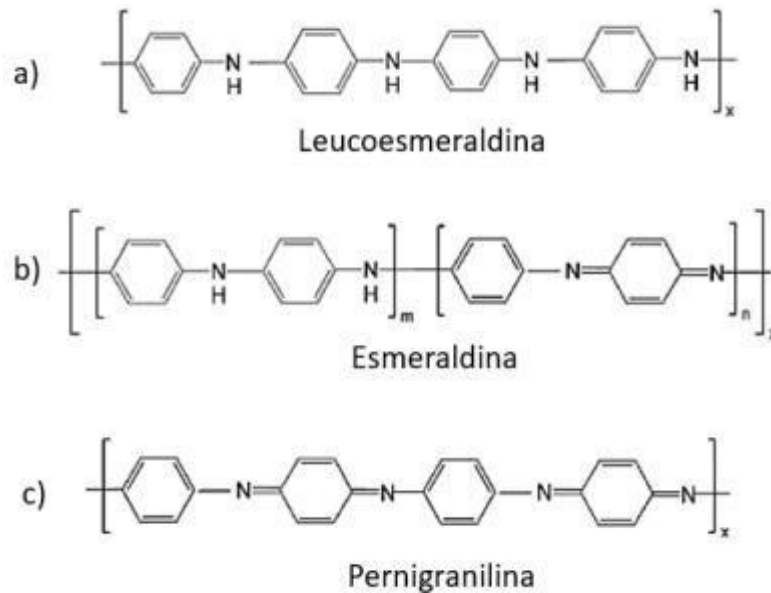
simples, pois pode ser feito mediante a protonação, como usar soluções de HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em seu meio reacional.

### 3.2.1 Polianilina

A polianilina é um homopolímero, um polímero que apresenta apenas uma estrutura de repetição, a anilina (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>), sendo um composto intrinsecamente condutor, e que recebe muita atenção em termos de pesquisas dado essa característica condutora e adsortiva em metais. Dognani (2020) desenvolveu filtros de água de PVDF-HFP/PANI (poli(fluoreto de vinilideno)-co-hexafluoropropileno/polianilina) que devido a característica adsortiva, possibilita a adsorção do Cr (VI). Além disso, a polianilina apresenta uma síntese fácil, boa estabilidade térmica e química, biocompatibilidade e amplas possibilidades de aplicação (CHAUHAN, 2019; CIRIC-MARJANOVIC, 2013; ESKANDARI ET AL., 2020; SILVA, 2022). A síntese da PANI é feita por duas principais vias, a química e a eletroquímica. O método químico é mais complexo para a sua polimerização e necessita de um agente oxidante. Já o método eletroquímico, como já mencionado, é feito mediante o uso de soluções ácidas. As mais utilizadas são as soluções de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl e HNO<sub>3</sub>.

A PANI possui três principais estados base, sendo Leucoesmeraldina, Esmeraldina e Pernigranilina (Figura 2) e a mudança da estrutura está ligada diretamente aos estados de oxidação do nitrogênio. O fato do nitrogênio se apresentar com grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono permite a formação de compostos estruturalmente semelhantes, mas com o comportamento óptico e eletrônico bastante diversificado (PADILLA, 2011).

FIGURA 2 – estados de oxidação da polianilina



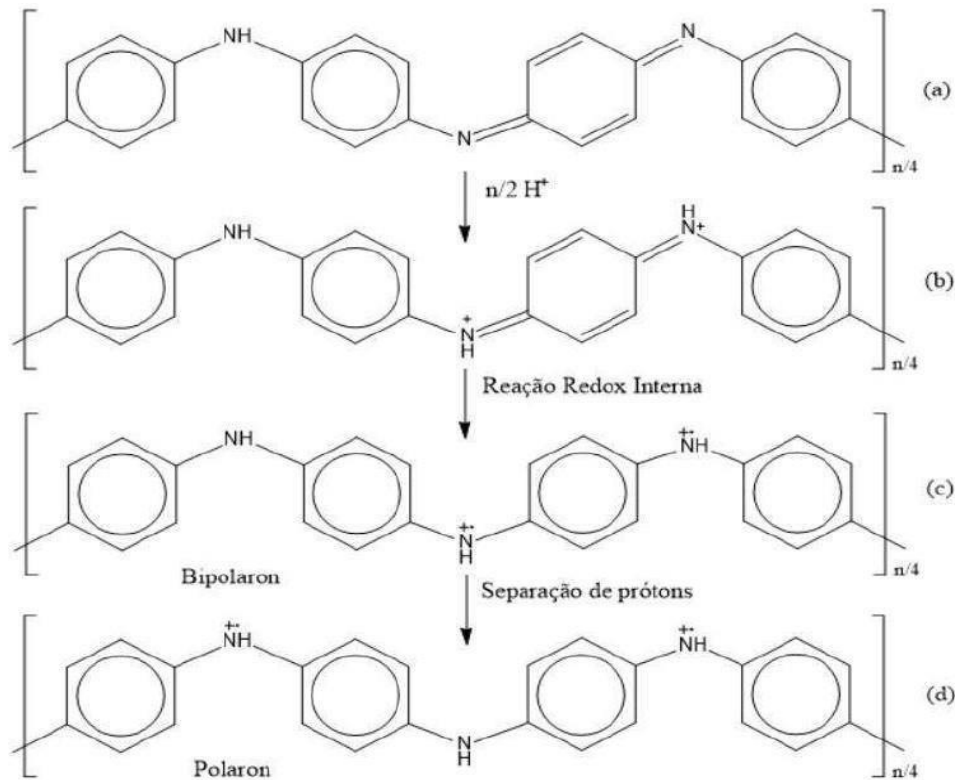
FONTE: (SILVA, 2022)

A leucoesmeraldina é a polianilina em seu estado totalmente reduzido (Figura 2a) possuindo baixo grau de condutividade, assim como a base pernigranilina (Figura 2c), já a estrutura da esmeraldina é o estado intermediário (Figura 2b) possui a capacidade de possuir características básicas ou ácidas dependendo do seu estado dopado

Como já citado, os três estados bases da polianilina são isolantes e para gerar a capacidade condutora é necessário gerar polarons. Para adquirir os polarons (cátions-radicaís) é necessário a PANI estar em meio ácido para receber cátion  $H^+$  para a sua protonação, seguida de uma reação redox interna na macromolécula, gerando os bipolarons que são separados para, desse modo, gerar os polarons, e na sequência o sal de esmeraldina (Figura 3).



FIGURA 3 – processo de formação do sal de esmeraldina



FONTE: Adaptado (COSTA, 2022)

O estado polaron consiste em uma distorção local da cadeia que armazena a carga extra positiva na qual apenas um nitrogênio na unidade oxidada é protonado e no bipolaron, uma distorção local semelhante na qual os dois nitrogênios imina são protonados (FREIRE, 2019, JEONG ET AL., 2001).

O estado polaron atua como um buraco de carga e para ocorrer a movimentação eletrônica e dar as características condutoras, é necessário que haja um segundo nitrogênio neutro adjacente, para os elétrons se movimentarem. O nitrogênio que recebe este elétron se torna neutro e, conseqüentemente, um novo buraco portador de carga é criado no segundo nitrogênio. Desta forma, a condução elétrica através da cadeia ocorre com a movimentação do elétron em uma direção, e a formação de buracos portadores de carga na direção oposta.

Entretanto em espécies bipolarônicas, spin pareada (Figura 3c), dois buracos portadores de carga estão em posições vizinhas, portanto este movimento não ocorre (BHADRA ET AL., 2009; COSTA, 2022).

### 3.3 Modificação de eletrodos de trabalho

A denominação de eletrodos quimicamente modificados (EQMs) foi dada em 1975 por Murray, Moses e Wler. Trata-se da imobilização de espécies quimicamente ativas sobre uma superfície eletródica, alterando-se a reatividade e seletividade do substrato base após sua modificação (STEFANO, 2020).

Essa modificação tem como objetivo melhorar as propriedades eletroanalíticas dos eletrodos, promovendo interações mais eficientes com o analito, aumentando a reatividade e a seletividade entre a solução e o eletrodo. Essas espécies podem ser grupos inorgânicos e moléculas orgânicas, como polímeros, que possuem propriedades específicas e, grupos funcionais capazes de interagir com o analito de interesse e aumentar a afinidade entre o eletrodo e o analito, melhorando a sensibilidade do sistema.

Aquino, Maciel e Dias (2020) avaliaram as características de eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com dihexadecil hidrogênio fosfato e materiais carbonáceos (SILVA, 2021). Carmo, Silva e Stradiotto (2002) sintetizaram nitroprussiato de ferro ( $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ ) sobre eletrodo de pasta de carbono para a determinação de íons lítio ( $\text{Li}^+$ ), sódio ( $\text{Na}^+$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ), e no trabalho de Fungaro (2004) o eletrodo de grafite modificado com polianilina sulfonada, feita por voltametria cíclica, foi capaz de detectar chumbo e cádmio, ambos metais poluentes, em escala  $\text{nmol L}^{-1}$ , pela técnica de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica, ambos, metais poluentes.

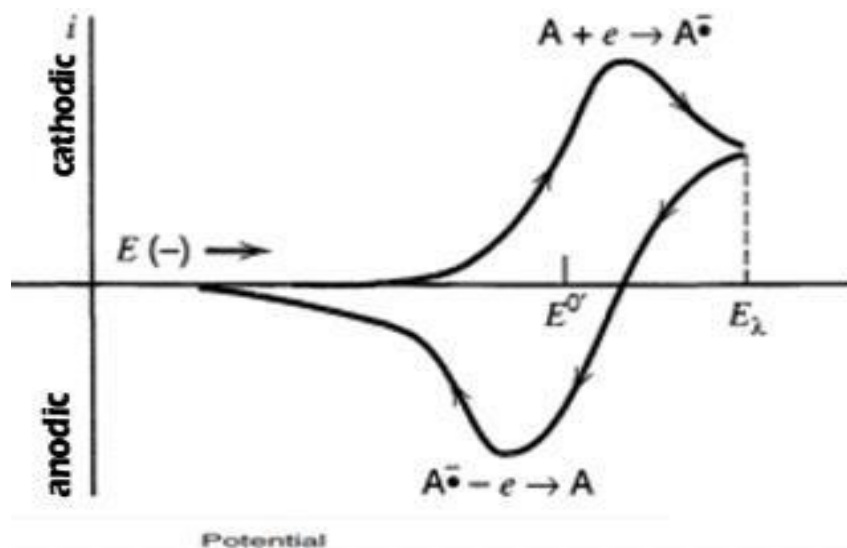
O uso de polímeros condutores na tecnologia de sensores consiste na modificação do eletrodo para melhorar a seletividade, diminuir as interferências e funcionar como uma matriz para moléculas ou íons que se busca detectar (FUNGARO, 2004).

### 3.4 Voltametria cíclica (VC)

É uma técnica eletroquímica que obtém, pelo registro de curvas de corrente vs potencial, respostas quantitativas e qualitativas de uma determinada espécie química. A análise é feita em uma cela eletroquímica formada por um eletrodo de trabalho, um eletrodo de referência e o contra-eletrodo (eletrodo auxiliar). Um potencial é aplicado em uma varredura com velocidade constante, registrando a corrente resultante. A curva resultante é chamada de voltamograma e fornece informações qualitativas e quantitativas sobre as espécies redox. Durante a variação linear do potencial, são medidos picos anódicos e catódicos devido às reações de oxidação-redução que ocorrem.

Desse modo, durante a varredura em direção à potenciais positivos, ocorrem picos anódicos (processo de oxidação), enquanto durante a varredura em direção à potenciais negativos, ocorrem picos catódicos (processo de redução). A combinação das duas varreduras resulta no voltamograma cíclico (Figura 4). A técnica de voltametria traz inúmeras vantagens, como alta sensibilidade, versatilidade, simplicidade, robustez e boa relação sinal-ruído. (ANIZELLI, 2022; VERNASQUI, 2017; OROIAN; ROPCIUC, 2019).

FIGURA 4 – voltamograma cíclica



FONTE: Adaptado (BARD, 2001)

Além disso, as medidas quantitativas das análises feitas com a técnica estão relacionadas com a intensidade dos picos do voltamograma, quanto maior a concentração da substância a ser analisada maior será a corrente de pico dos processos anódicos e catódicos.

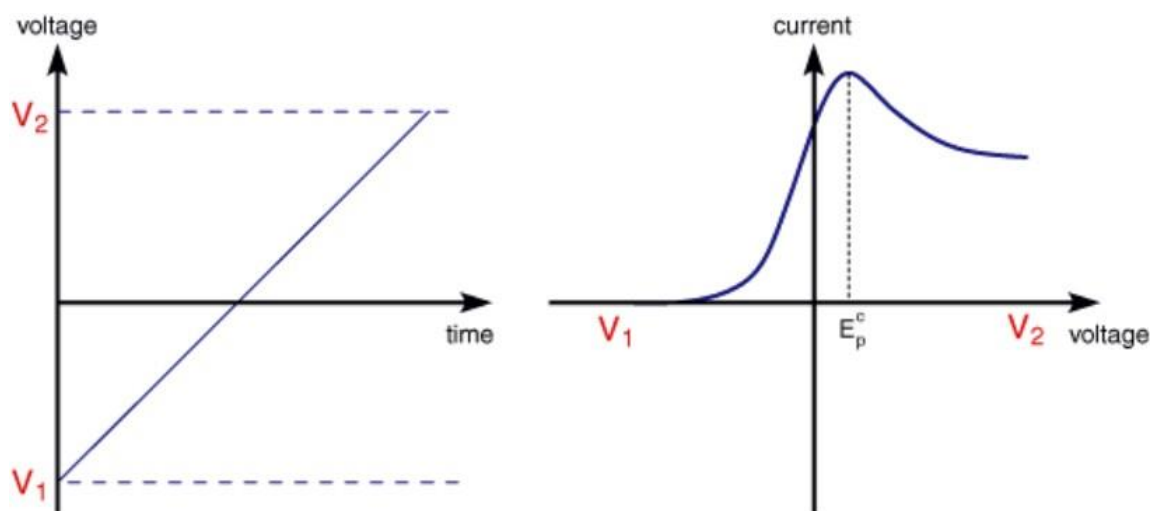
A VC é muito utilizada quando comparada às outras técnicas voltamétricas devido a sua facilidade, baixo custo além de um tempo de resposta relativamente rápido. Nessas características, a voltametria cíclica vem sendo uma das técnicas mais utilizadas para obtenção de eletrodos quimicamente modificados por eletropolimerização de monômeros (LIBERATO, 2022).

### **3.5 Voltametria de varredura linear (LSV)**

Dentre as técnicas voltamétricas, a voltametria de varredura linear destaca-se pela simplicidade, onde uma variação de potencial é aplicada em um intervalo de tempo determinado pelo analista, sendo extensivamente utilizada no estudo de cinética eletródica e mecanismos reacionais, apresentando limites de detecção da ordem de  $10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> (ROSA, T. F. et al, 2003).

A sua aplicabilidade é feita com a escolha de potencial e final para a ocorrência do processo redox, e uma de suas simplicidades está ao possuir menos parâmetros a serem modificados, quando comparada a outras técnicas voltamétricas como a voltametria de onda quadrada com amplitude de escada, frequência e potencial de step, ou pulso diferencial que apresenta variáveis como potencial de pulso e tempo de pulso, parâmetros que amplificam a complexidade destas técnicas em relação a LSV. A Figura 5 mostra como é seu funcionamento.

FIGURA 5 – voltametria de varredura linear



FONTE: University of Cambridge (2023)

Apesar de ser uma técnica simples, pode também ser empregada para a detecção de compostos orgânicos como apresenta o trabalho de Vasconcellos (2021) na identificação e quantificação de uréia adquirindo uma linearidade ao crescimento do pico catódico em relação a concentração da uréia, e Wang et al (2022) utilizando sensor eletroquímico de dióxido de nano-chumbo para a determinação da demanda química de oxigênio, além das determinações de metais.

A utilização para metais se mostra muito eficiente como visto no trabalho de DING et al (2023) utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado para determinação rápida de Cr (VI) em água por voltametria de varredura linear (LSV), o qual apresentou ótima linearidade na faixa de concentração de Cr (VI) de 100 a 1200 ppb. A detecção e quantificação da LSV são baseadas na redução ou oxidação das espécies eletródicas de interesse e sua recorrência de usos denota sua importância como técnica voltamétrica.

### 3.6 Cromo

O cromo, elemento químico descoberto por Louis Nicolas Vauquelin em 1797 é um metal de transição, frágil, duro, com coloração cinza e bastante resistente a corrosão (NÉRI ET AL., 2018). A cromita ( $\text{FeOCr}_2\text{O}_3$ ) é a principal fonte de obtenção

do cromo, que é amplamente utilizado em várias indústrias. O cromo desempenha um papel crucial na produção de pigmentos para tintas, na fabricação de cimento, na criação de ligas metálicas, na produção de papel, na fabricação de borracha e no processo de galvanoplastia, além de ser empregado no controle da corrosão (DA SILVA, 2003; ASTDR, 2012; PAVESI, 2020)

O cromo existe em diferentes estados de oxidação, sendo o cromo hexavalente [Cr (VI)] e trivalente [Cr (III)], as espécies mais comuns e estáveis. O Cr (III) está presente na forma de hidróxidos, óxidos e sulfatos, ligados à matéria orgânica da superfície terrestre e ambientes aquáticos (SANCHEZ, 2022). O Cromo hexavalente é um agente oxidante forte identificado como tóxico, que pode causar vários tipos de câncer e danos ao DNA. Este íon geralmente é produzido por processos industriais, sob a forma de cromatos, dicromatos, ou ácido crômico (MATAVELI, 2018).

De acordo com o inciso II no Artigo 16 da resolução 430/2011 do CONAMA, o limite de descarga do Cr (III) e Cr (VI) em efluentes aquosos não deve ultrapassar 1,0 mg L<sup>-1</sup> e 0,1 mg L<sup>-1</sup>, respectivamente. Desse modo, é necessário o tratamento de efluentes, para que possam ser descartados obedecendo à legislação vigente.

Dado tantas questões envolvendo o meio ambiente e a saúde humana, o Cr (VI) é muito questionado quanto ao seu limite permitido, e a sua identificação se dá por algumas técnicas e métodos. O método colorimétrico, é o método mais utilizado para a determinação de Cr (VI) e cromo total, (NÉOLRI, 2018; SPERLING ET AL., 1992), entretanto os métodos colorimétricos apresentam baixa sensibilidade. Há também técnicas mais avançadas como as de absorção atômica, como também o uso de eletroanálises.

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1. Obtenção da amostra de cromo**

O efluente industrial utilizado para a análise final para identificar a presença de cromo foi fornecido por uma empresa localizada na cidade de Pato Branco, região do sudoeste do Paraná.

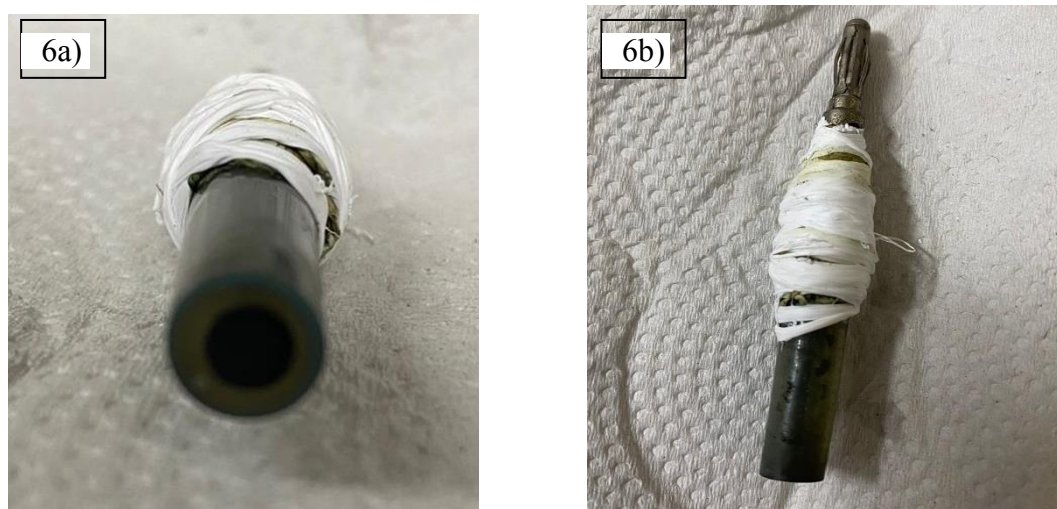
### **4.2 Desenvolvimento de eletrodo de carbono grafite**

Os eletrodos de grafite utilizados neste trabalho foram obtidos a partir de pilhas descartadas. As pilhas foram retiradas do descarte de pilhas existente na UTFPR campus Pato Branco e delas extraiu-se os tarugos de carbono para posterior construção dos eletrodos de trabalho e contra-eletrodos.

Os tarugos de grafite foram submetidos a um pré-tratamento com polimento com lixa d'água para a retirada de resíduos macroscópicos, seguido de imersão em solução de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) 10% v/v por cerca de 24h para a eliminação de eventuais espécies químicas contaminantes.

Para a construção dos contra-eletrodos, fez-se contato elétrico apenas na parte superior dos tarugos de forma a maximizar a área de contato deste material em solução. Já o eletrodo de trabalho (Figura 6a e 6b) foi construído a partir do embutimento do tarugo em uma micropipeta e preenchido com em resina poliéster, seguido do polimento da extremidade oposta ao contato elétrico por meio do equipamento Micro Retífica AR-172 ECCOFER até a superfície do grafite ficar a mostra, finalizando com lixa d'água como último acabamento. O objetivo foi obter uma área eletródica reduzida, que responda dentro dos limites de corrente do potenciostato.

FIGURA 6 – eletrodo de trabalho



FONTE: próprio autor

A limpeza do eletrodo de trabalho foi feita antes da aplicação em qualquer experimento, o eletrodo de grafite passou por um lixamento prévio com uma lixa d'água, seguido por um tratamento eletroquímico em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Neste procedimento, foram realizados ciclos consecutivos pela voltametria cíclica com potencial na região de  $-0,2$  a  $+1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$  e velocidade de varredura de  $100 \text{ mV.s}^{-1}$ . Números de ciclos feitos até a estabilização do sinal eletroquímico.

#### 4.2.1 Eletropolimerização da anilina

A eletropolimerização foi realizada utilizando uma célula eletroquímica composta por três eletrodos imersos no eletrólito em questão. Esses três eletrodos são: o eletrodo de trabalho, onde ocorre a reação de interesse (oxidação ou redução) e a deposição do material, o eletrodo de referência, que serve como referência para a medição do potencial de eletrodo, e o contra-eletrodo, que é responsável por completar o circuito e atuar como coletor de corrente. O controle da corrente elétrica e do potencial na célula eletroquímica será realizado por um potenciostato Emstat 3+. Este equipamento permite a medição e o controle precisos dessas variáveis durante o processo de eletropolimerização.

A síntese da PANI por meio da eletropolimerização da anilina sobre o eletrodo



de grafite é baseado e adaptado do método de síntese de Barbosa (2010). Foi realizada utilizando o monômero em concentração de  $0,35 \text{ mol L}^{-1}$  em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . A deposição do polímero foi efetuada por voltametria cíclica com 5 ciclos em uma velocidade de varredura de  $50 \text{ mV s}^{-1}$ , em uma faixa de potencial de  $-0,2$  a  $+1,2 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ . A Figura 7 a seguir demonstra o sistema em questão.

FIGURA 7 – Sistema eletroquímico para eletropolimerização da anilina



FONTE: próprio autor.

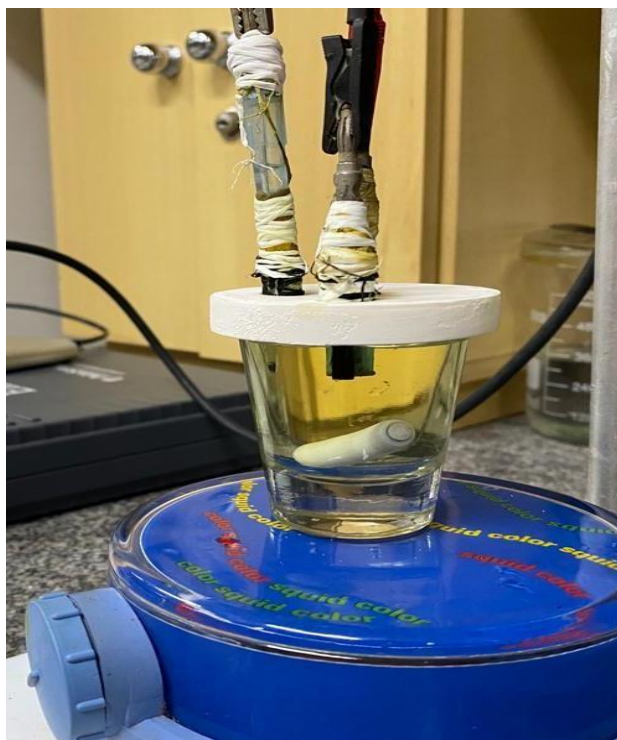
#### 4.2.2 Identificação do Cromo

Para a identificação do cromo foi coletado da solução mãe de ácido crômico na concentração de  $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$  e adicionado uma alíquota de 240 microlitro no sistema que continha 30 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  de para alcançar concentrações em micromol por litro, agitação foi feita por 20 segundos com uma barra magnética, na sequência o sistema foi deixado em repouso pelo mesmo tempo. A Figura 8 demonstra o sistema de eletrodos para detecção de cromo por LSV.

A etapa de agitação e repouso são importantes tanto para homogeneizar e

umentar a sensibilidade, quanto para garantir o transporte de massa. Para a redução do Cr (VI) à Cr (III) variou-se o potencial de 0,8 V a 0,4 V, 25 mV s<sup>-1</sup> de velocidade de varredura em uma solução ácida de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 mol L<sup>-1</sup>.

FIGURA 8 – Sistema eletroquímico para identificação de cromo



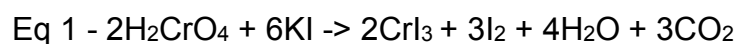
FONTE: próprio autor.

Após a avaliação de identificação do cromo, o sensor obtido a partir de grafite/PANI foi utilizado para avaliação de uma amostra real contendo Cr (VI) e outros elementos como níquel, ferro, cobre e compostos orgânicos. A amostra foi recolhida em uma empresa em Pato branco e feito as medições, nas melhores condições encontradas.

Vários elementos influenciam os resultados experimentais, como a taxa de varredura, a concentração dos eletrólitos e da amostra, além das propriedades intrínsecas dos pares redox, como as taxas de transferência e a difusão interfacial de elétrons. Esses fatores desempenham papéis significativos nos experimentos feitos e afetam diretamente os resultados obtidos.

### 4.3 Metodologia de tratamento de resíduos

O tratamento dos resíduos de Cr é baseado na metodologia de (LEITE, 2018; SOARES, ET AL., 2013; SOUZA et al., 2014). Foi feito a adição de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em seguida, iodeto de potássio para reduzir o cromo (VI) para cromo (III) deixando em repouso por alguns minutos. A precipitação do Cr (III) ocorre pela adição de uma base forte (NaOH) e deixou-se decantar por um dia, procedimento esses representados pelas Equações 1 e 2. Feito a filtração de todo sólido precipitado e remanescente, o restante foi calcinado, devidamente guardado com identificação. O líquido ácido restante foi neutralizado com NaOH e descartado em esgoto comum.



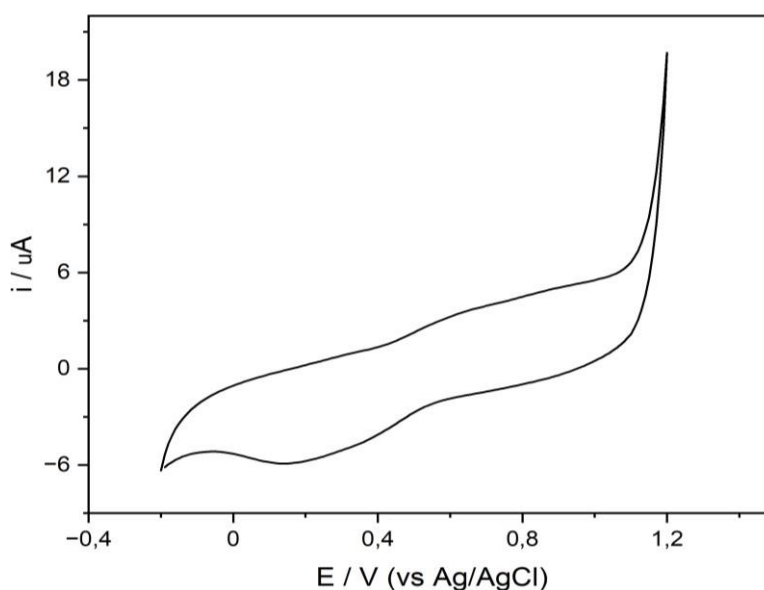
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Voltametria cíclica do eletrodo de grafite

Foi realizada a caracterização voltamétrica do grafite no intervalo de -0,2 a 1,2 V (vs Ag/AgCl), em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Cada quantidade de ciclagem para atingir o perfil estável varia conforme a condição prévia do eletrodo de algum possível interferente que seja necessário adição de mais ou menos ciclos.

A Figura 9 apresenta o perfil estabilizado do eletrodo de grafite, e pode-se observar a formação de um perfil voltamétrico característico do grafite.

FIGURA 9 – Voltamograma cíclico do grafite em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e velocidade de varredura de  $0,1 \text{ V s}^{-1}$



FONTE: próprio autor.

É importante que ocorra a limpeza do eletrodo em cada análise para que evite contaminações que possam prejudicar as análises seguintes. A ciclagem do eletrodo demonstra uma não ocorrência de processo redox sobre a superfície do grafite seguindo o perfil ideal do material. Desse modo, a obtenção do perfil mostrado é o indicativo de que a limpeza ocorreu e o eletrodo está pronto para ser utilizado na etapa de eletropolimerização da anilina sobre sua superfície.

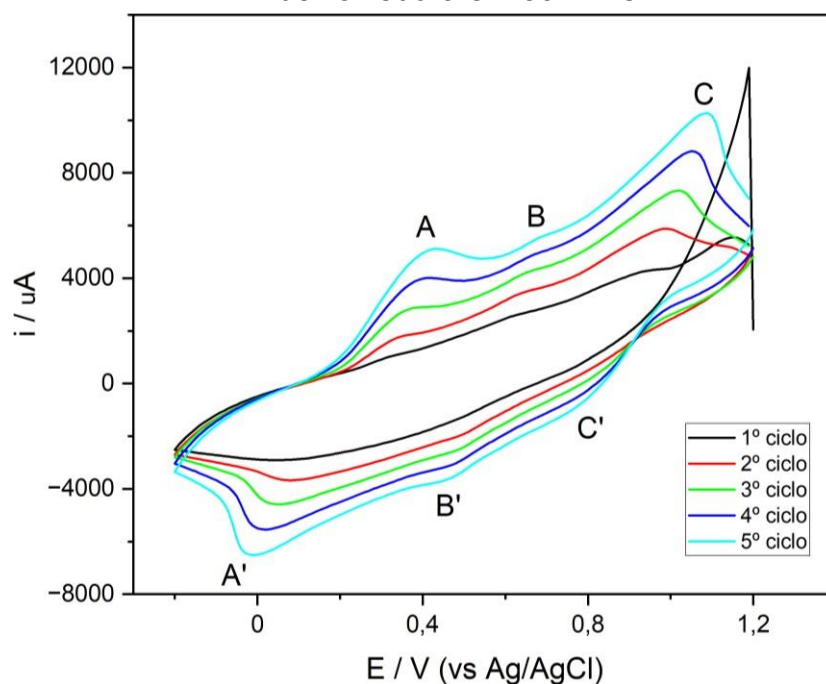
## 5.2 Eletropolimerização da anilina

Seguindo a metodologia proposta, a voltametria cíclica apresentou uma característica visual formando um filme verde esmeralda sobre a superfície do eletrodo durante a polimerização, além da observação dos estados de oxidação/redução e comportamento eletroquímico em seu voltamograma, sendo também um meio para uma caracterização prévia do polímero formado antes da microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 10 demonstra os cinco voltamogramas cíclicos que foram obtidos durante a eletropolimerização da PANI sobre o grafite, obtendo um filme homogêneo e com aderência à superfície do eletrodo. Os parâmetros foram  $0,35 \text{ mol L}^{-1}$  final de anilina em meio  $40 \text{ mL}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em concentração de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Os picos anódicos e catódicos formados durante a voltametria do eletrodo de grafite/PANI correspondem ao esperado. As regiões anódicas (A', B', C') e catódicas (A, B, C) correspondem aos diferentes estados de redução e oxidação relacionados a polianilina.

FIGURA 10 - Voltamogramas cíclicos de crescimento da PANI sobre o eletrodo de grafite, em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $0,35 \text{ mol L}^{-1}$  de anilina. 5 ciclos e velocidade de varredura em  $50 \text{ mV s}^{-1}$

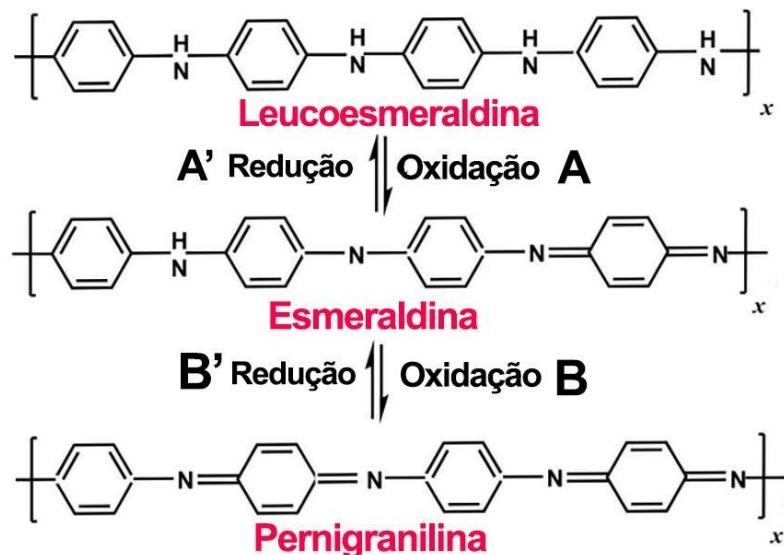


FONTE: próprio autor.

Tendo em vista a formação dos três principais picos de estado de oxidação/redução, é possível confirmar a formação da polianilina. No primeiro ciclo no sentido positivo ocorre o surgimento de um pico anódico em 1,2 V que está relacionado a oxidação da anilina. O qual, inicialmente, ocorre a formação dos bipolarons, estando intrinsecamente relacionado ao crescimento do filme. A cada ciclo adicional ocorre o aumento das correntes de pico redox de forma iguais, determinando uma condição estável do processo. Nesse sentido todas essas transições representam a boa eletroatividade e reversibilidade da polianilina.

O primeiro par redox (A'-A) em torno de 0 - 0,4 V é atribuído a transição da PANI entre as formas esmeraldina e leucoesmeraldina. O par redox (B'-B) em torno de 0,5 V é atribuído as reações intermediárias da PANI. O par (C'-C), em torno de 1 V, corresponde a transição da PANI entre as formas esmeraldina e pernigranilina. As transições entre leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina estão presentes na Figura 11.

FIGURA 11 – processo redox da polianilina durante os ciclos



FONTE: adaptado SAMADI et al (2021)

Conforme observado no trabalho de Ruotolo, I. a. m.; Gubulin, j. c (2005) a taxa de reação não depende da espessura do filme, sugerindo que a reação ocorre na interface eletrodo/solução. Fator que auxilia em uma otimização experimental de

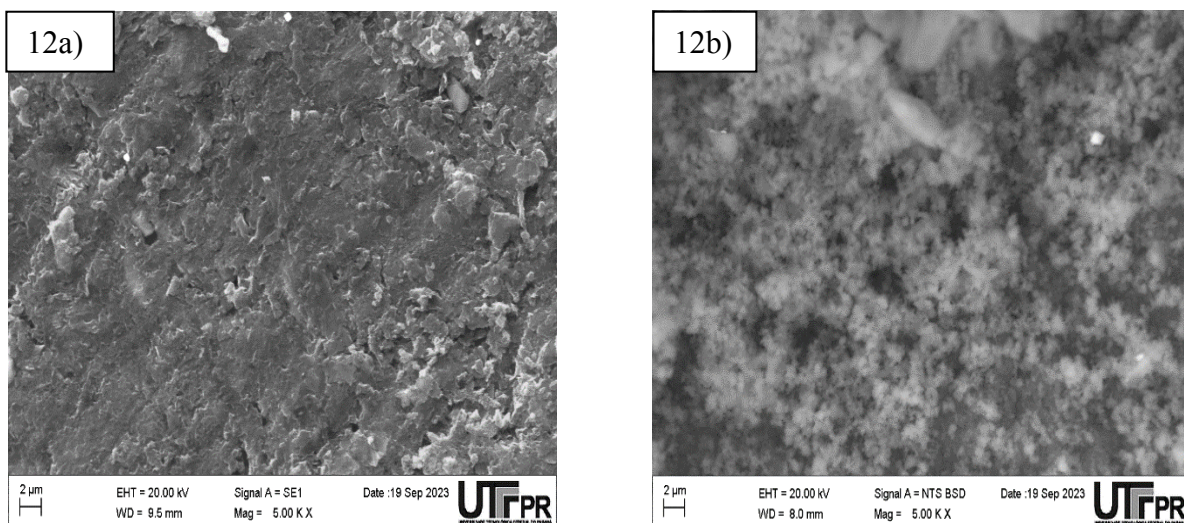
tempo ao compreender que a quantidade de ciclos tem o fator físico limitante. Além disso, corroborando com essa questão, durante tentativas de ciclagens maiores, o aumento de ciclos ocasionou desprendimento parcial do polímero na solução durante a eletropolimerização, apesar do perfil da PANI permanecer, o seu desprendimento não seria ideal devido possíveis interferências e falta de controle do filme, desse modo, permaneceu em 5 ciclos voltamétricos para as análises seguintes devido a essa instabilidade e descontrole da eletropolimerização.

### 5.3 Caracterização por microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Com o intuito de fazer a caracterização do eletrodo sem e com a modificação, além de verificar como a estrutura e morfologia de ambas foram alteradas, foram capturadas imagens utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 12a demonstra como está a superfície do grafite sem qualquer adição de polianilina eletropolimerizada, no qual é possível observar a sua estrutura com algumas camadas devido a sua morfologia típica, enquanto na Figura 12b é perceptível a existência de uma superfície mais granular característica da polianilina. Além disso o uso do meio ácido resulta na característica desejada do filme polimérico com alta área superficial, semelhante a uma esponja.

FIGURA 12 – a) micrografia do eletrodo de grafite. b) micrografia da PANI sobre o eletrodo de grafite



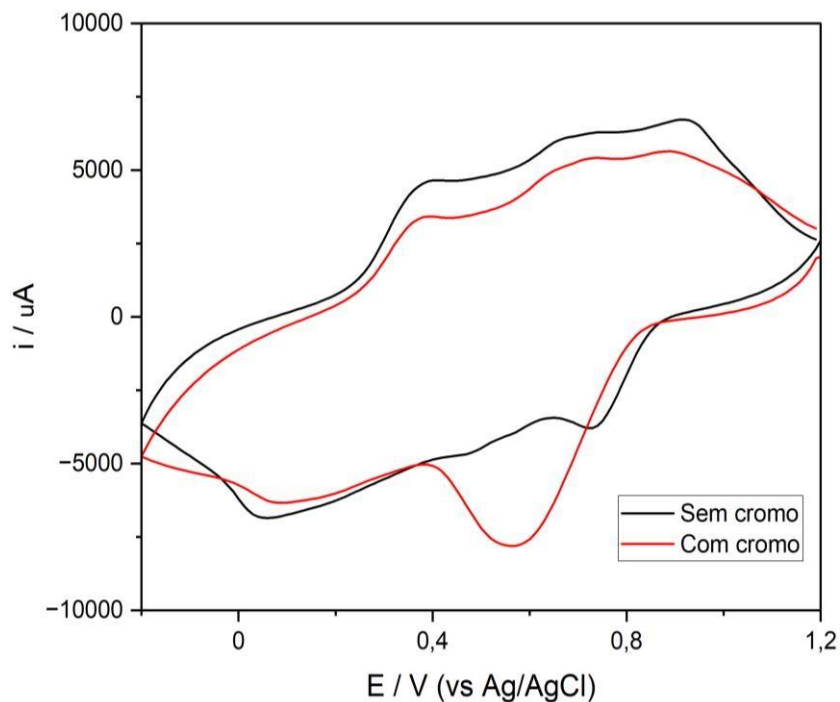
FONTE: próprio autor



#### 5.4 Estudo de voltametria cíclica do cromo

Para investigar a identificação do cromo em relação ao do eletrodo obtido, realizou-se um estudo voltamétrico pela voltametria cíclica. A Figura 13 refere-se à experimentos voltamétricos na ausência e na presença do cromo. Foram feitos 2 ciclos em solução eletrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  com o eletrodo revestido de polianilina antes e depois da adição de  $1000 \mu\text{mol L}^{-1}$  de cromo.

FIGURA 13 – voltametria cíclica antes e depois da adição de cromo



FONTE: próprio autor.

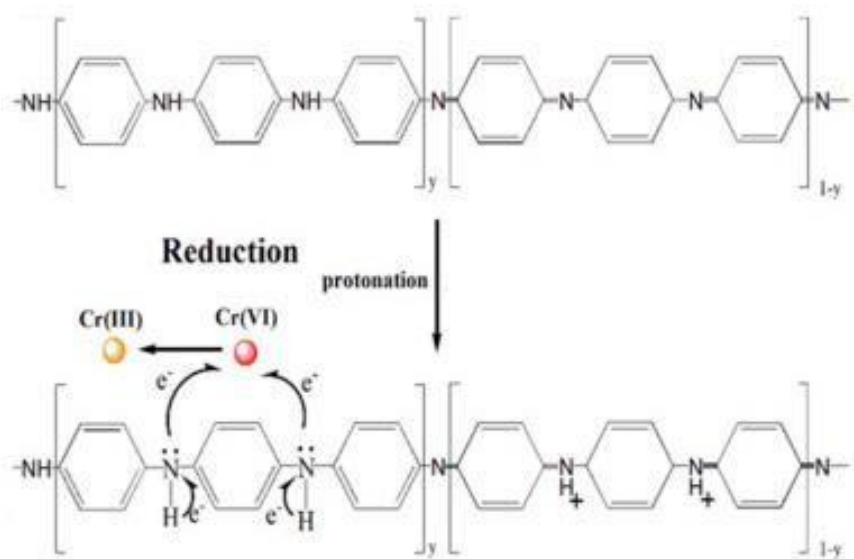
No processo de voltametria do sensor, é observável os picos anódicos e catódicos típicos da PANI (polianilina). Contudo, quando o cromo é adicionado, um pico catódico emerge entre 0,5 a 0,6 V. Além disso, há um deslocamento e redução notáveis, especialmente nos picos anódicos durante os ciclos sem cromo. Sendo geralmente que a adição de Cr (VI) leva a um aumento da corrente catódica, enquanto os picos anódicos correspondentes são suprimidos na faixa de potencial da varredura (YANG, Ying et al., 2014).

Tal aparecimento de pico pode ser correlacionado também com a composição



de grupos funcionais que a PANI disponibiliza como sítios ativos para a interação com o cromo assim como demonstra a Figura 14. Entretanto, como o pico catódico não detém um pico anódico referente ao mesmo, a ausência do pico de oxidação correspondente na faixa de potencial estudada indica uma reação quimicamente irreversível (WELCH, Christine M.; NEKRASSOVA, Olga; et al, 2005)

Figura 14 – interação do cromo com a polianilina



FONTE: adaptado LEI, et al (2020)

A questão da irreversibilidade é um fator importante a ser considerado, pois enfrenta algumas implicações devido à alta sensibilidade dos potenciais de pico às condições experimentais. Alguns fatores como a taxa de varredura, concentração da amostra e dos eletrólitos, além das propriedades próprias dos pares redox, como taxas de transferência e difusão interfacial de elétrons têm um impacto significativo nos resultados experimentais.

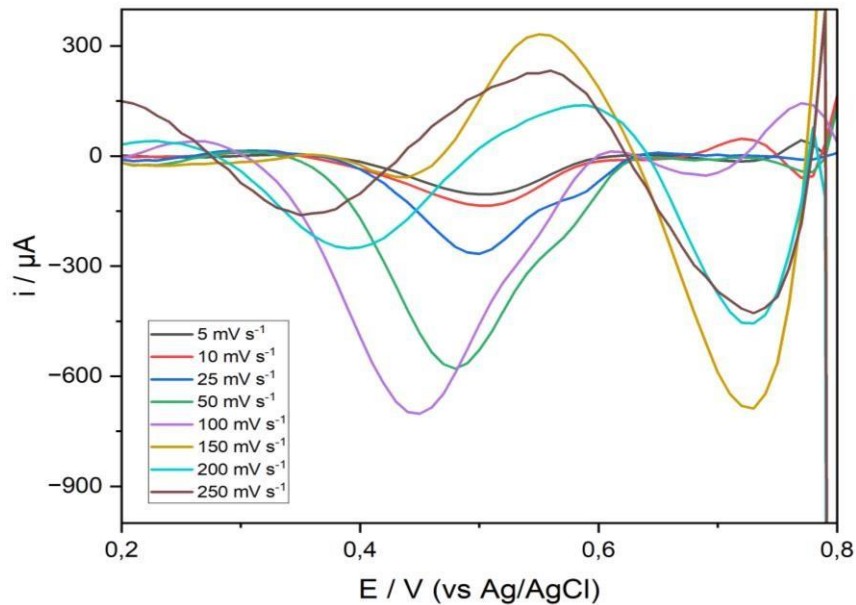
### 5.5 Variação da velocidade de varredura

Uma das variáveis imprescindíveis é o fator velocidade de varredura, sendo a relação atribuída na capacidade de elétrons por segundo distribuídos para os processos de redox no sistema, sendo um fator determinante para compreender e

otimizar um sistema eletroquímico.

Foram feitas medidas de velocidade de varredura para a identificação de  $100 \mu\text{mol L}^{-1}$  de Cr vindo de ácido crômico entre  $5 \text{ mV s}^{-1}$  até  $250 \text{ mV s}^{-1}$ , o qual é demonstrado na Figura 15. Quando faz o acréscimo de velocidade, o perfil segue um aumento de pico, gerando um perfil levemente mais estreito, o qual se espera. Entretanto, quando a velocidade sobe acima de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , o perfil torna-se instável. As medidas foram obtidas em solução eletrolítica de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

FIGURA 15 - Voltamogramas de varredura linear em resposta a diferentes velocidades de varredura ( $5\text{--}250 \text{ mV s}^{-1}$ )



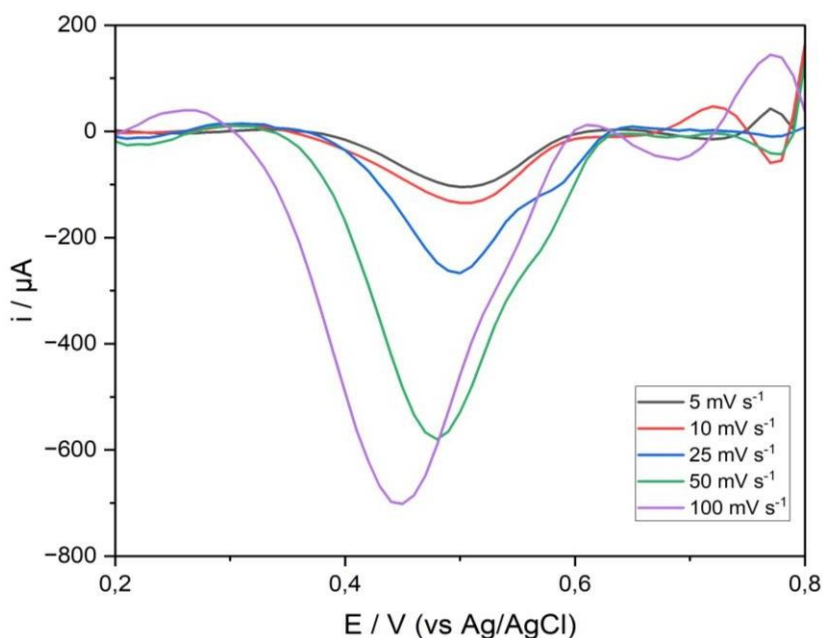
FONTE: próprio autor.

Os estudos sobre a influência da velocidade de varredura indicam que aumentar essa taxa resulta em picos mais altos e deslocamento para tensões mais elevadas. Isso sugere que o aumento na velocidade de varredura está relacionado à melhora no transporte de elétrons, favorecendo o processo redox. No entanto, em análises com velocidades mais altas, pode ocorrer um tempo de integração do sinal menor, o que diminui a resolução e possivelmente gera mais variação nos resultados. Isso pode levar à instabilidade do sinal.

Assim como mostra a Figura 16, quando visualizados as velocidades mais estáveis, é possível perceber boa relação entre velocidade e corrente, sendo 50 e 100

$\text{mV s}^{-1}$  os mais ideais. Em análises subsequentes de replicabilidade, foi observada uma instabilidade nos resultados da análise de LSV, com variações significativas na consistência dos sinais praticamente a cada aplicação. Essas variações foram especialmente evidentes em regiões catódicas, resultando em sinais pouco confiáveis em cada varredura. Isso gerou uma condição na qual não houve interação perceptível entre o analito em estudo e a PANI, afetando a confiabilidade dos resultados obtidos.

FIGURA 16 - Voltamogramas de varredura linear em resposta a diferentes taxas de varredura ( $5\text{--}100 \text{ mV s}^{-1}$ )



FONTE: próprio autor.

A escolha da velocidade de varredura na voltametria de varredura linear é crucial para otimizar a análise eletroquímica. Velocidades mais baixas proporcionam melhor resolução e clareza nos picos, enquanto velocidades mais altas reduzem o tempo de análise, um pico bem definido e consistente e boa relação sinal ruído. É essencial equilibrar todas essas características com a eficiência de tempo.

Mediante as condições ditas, dessa forma, foi descartado 50 e  $100 \text{ mV s}^{-1}$  e selecionado a velocidade de varredura de  $25 \text{ mV s}^{-1}$  para a continuidade do estudo.

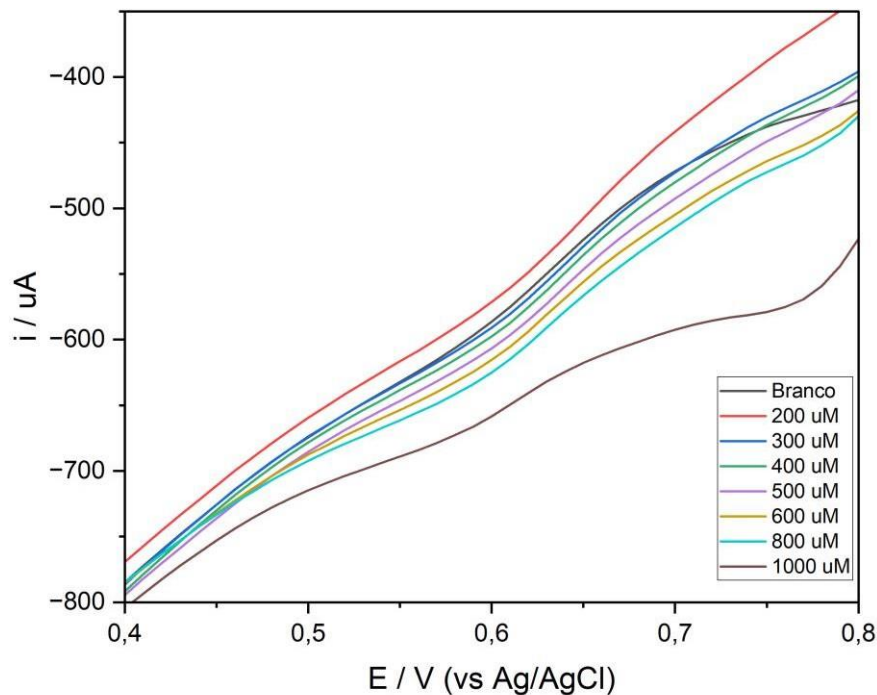
## 5.6 Influência da concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Outro parâmetro importante para encontrar as melhores condições para análise de cromo é a condição de concentração da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no qual o fator pH é determinante e por característica, o cromo com o aumento deste parâmetro tende a precipitar, o que não seria o ideal para esse estudo.

Inicialmente os testes foram feitos em concentração de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e como demonstra na Figura 17, e após a segunda adição da amostra até 1000 µmol L<sup>-1</sup>, apresentou acréscimos de corrente catódica, entretanto, mesmo demonstrando que nestas condições é possível identificar que há uma interação no sistema, no entanto não houve picos desejáveis e característico do cromo como já demonstrado em torno de 0,6 V anteriormente.

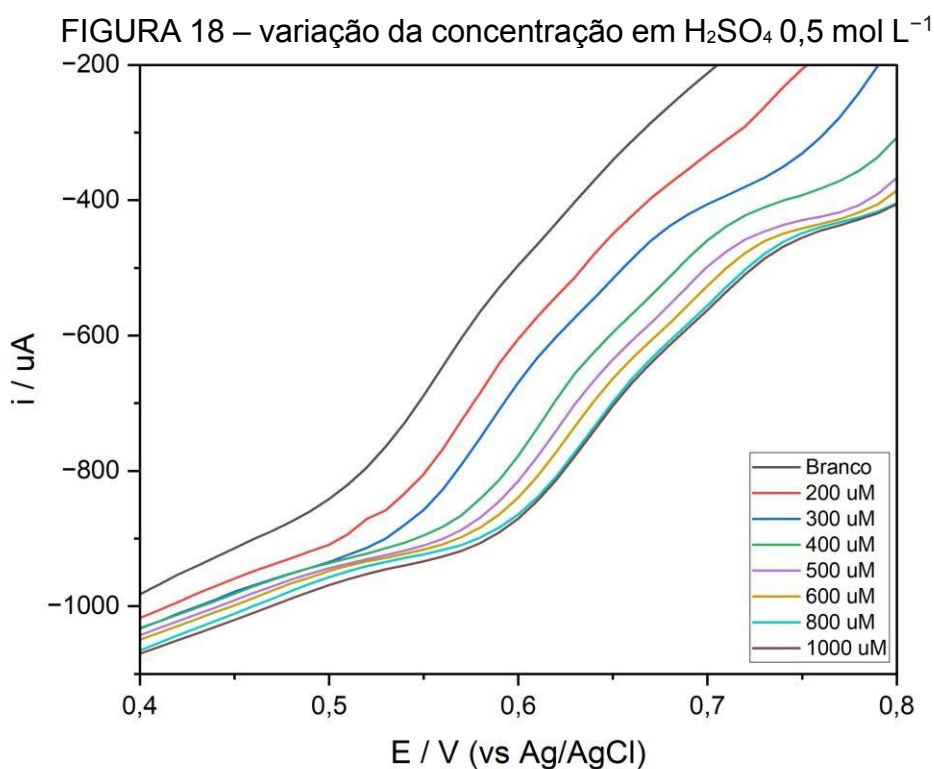
Mediante a isso, nesta concentração de eletrólito suporte não foi possível ter uma boa resolução e resposta adequada, seguinte então para testes em concentrações mais altas.

FIGURA 17 – variação da concentração em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup>



FONTE: próprio autor.

Com o aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  (Figura 18), ocorreu uma inclinação nas varreduras feitas a cada leitura o que começa a reagir conforme era esperado com a influência do pH. Sendo assim, a maior angulação das curvas pode ser considerada uma interação redox que começa, entretanto, não atingido perto do ideal pois, por exemplo, há algumas sobreposições das últimas duas curvas entre  $80$  e  $100 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ , algo que também pode ser cogitado devido a possível degradação da PANI que possa limitar os sítios ativos devido a possível perda do filme polimérico.

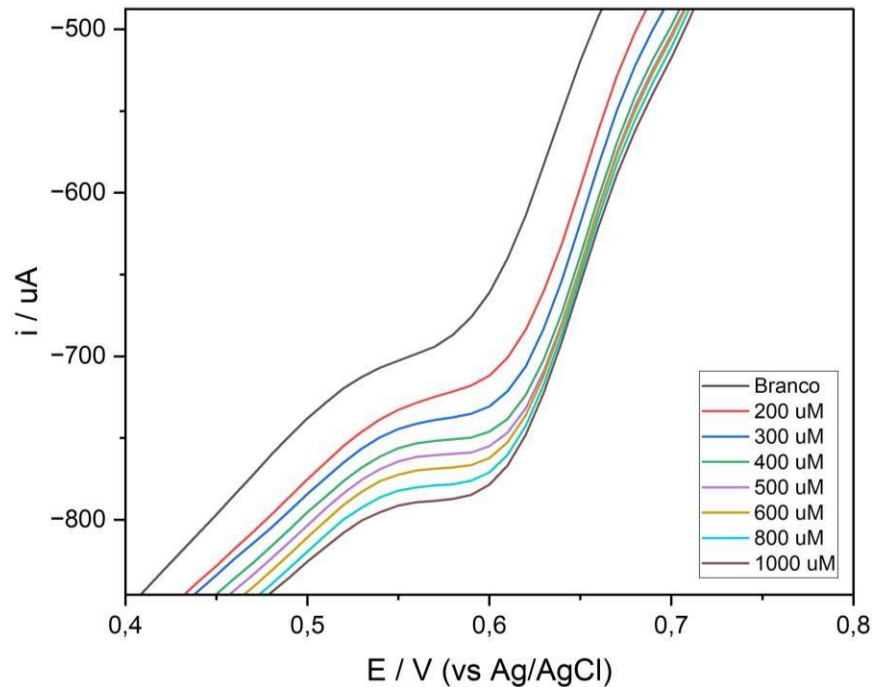


FONTE: próprio autor.

Com o aumento para  $1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  encontrou quase a mesma questão em ácido a  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  quando se refere as últimas adições do cromo, não ocorrendo uma linearidade em termos de aumento de concentração e pico, algo que reforça que a PANI sobre o grafite deve possuir um maior cuidado quanto a sua estrutura mediante o uso da técnica voltametria de varredura linear devido a sua característica de irreversibilidade dita anteriormente. Entretanto, como mostra a figura 19, ocorre uma visualização mais concreta de picos catódicos crescentes a cada adição na região

característica do cromo.

FIGURA 19 – variação da concentração de cromo em  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$



FONTE: próprio autor.

A redução de Cr (VI) para Cr (III) é fortemente afetada com o seu aumento, sendo a concentração de hidrogênio limitador da corrente (YANG, Ying et al, 2014). Isso corrobora quando se comparado os três gráficos, onde o aumento de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  proporcionou maior indício da presença de cromo, principalmente, a cada adição da alíquota conhecida na região de redução previamente estudada durante a voltametria cíclica na seção 5.4.

Como dito anteriormente sobre a condição de interação entre o cromo e o eletrodo grafite/PANI, a variação do eletrólito suporte também é um fator de grande influência na análise no sistema deste trabalho, sendo assim, foi continuado o estudo utilizando a concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  devido sua melhor resposta entre as três análises de eletrólito feitas.

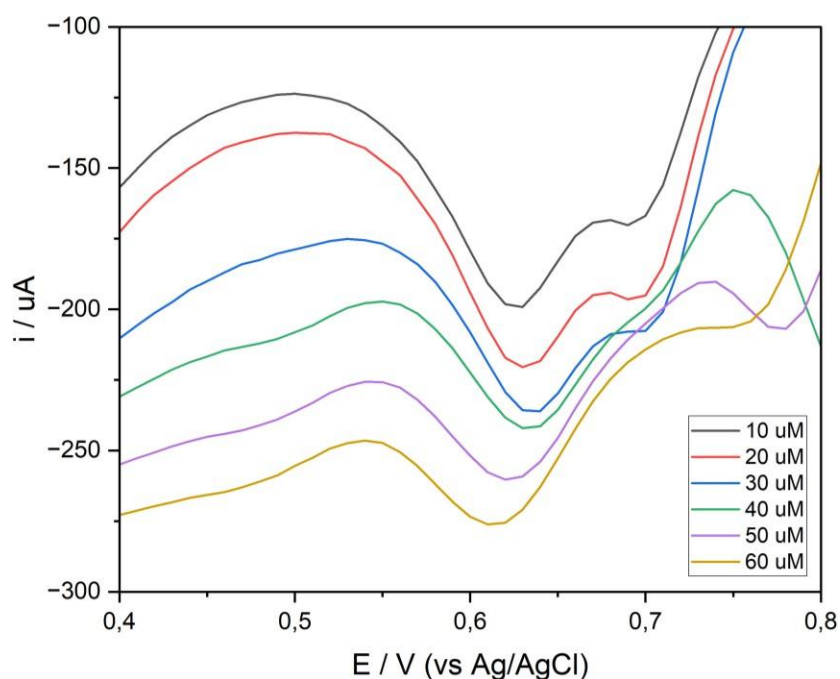
### 5.7 Curva analítica do padrão de cromo

Sendo concluídos as etapas de caracterização para averiguar se a PANI foi formada, além da tentativa de otimização de algumas variáveis experimentais do sistema e entendimento dele, foram feitas medições por LSV para determinar uma curva analítica antes de tentar identificar a amostra real.

As adições de ácido crômico de  $0,0125 \text{ mol L}^{-1}$  foram feitas entre  $10$  e  $70 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  na solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $25 \text{ mV s}^{-1}$  de varredura.

É mostrado na Figura 20 o voltamograma das análises via LSV a cada adição, demonstrando um comportamento característico do cromo na mesma região de redução que o mesmo se encontra.

FIGURA 20 – Voltametria linear com adição de padrões de cromo para curva analítica



FONTE: próprio autor.

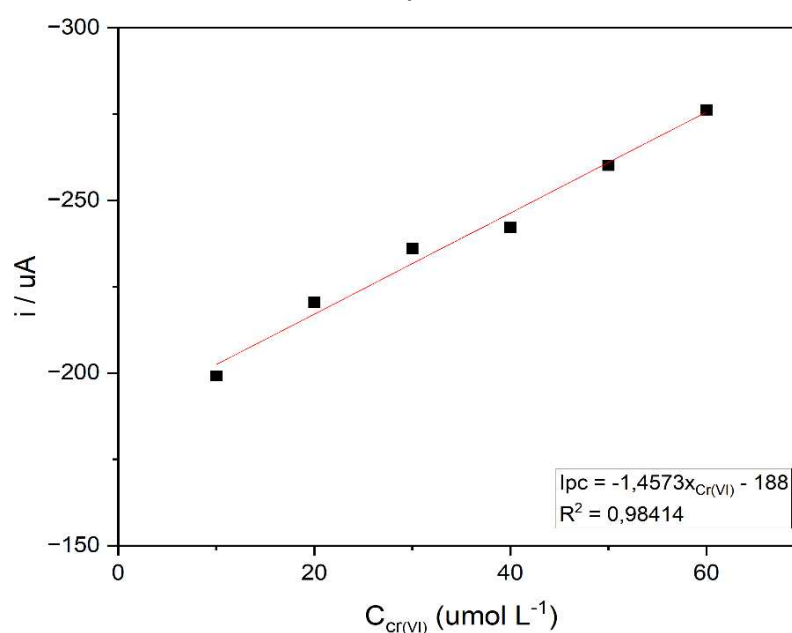
Nas varreduras de  $10$  a  $30 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$  são visualizados picos que antecedem a formação da reação redox principal, o qual são chamados de picos “pré ombros”, esse fenômeno pode indicar processos intermediários ou prévios à reação principal, como também apresentar espécies químicas adsorvidas na superfície do eletrodo.

Na situação do cromo, picos pré ombro tem uma maior possibilidade de estarem relacionados a adsorção devido uma redução de Cr (V) como intermediário do ácido crômico, formando  $\text{H}_2\text{CrO}_4^-$ , e possivelmente adsorvidos nos sítios ativos da PANI e, conseqüentemente, podendo levar a saturação dos mesmos não terminando o processo redox para Cr (III).

É perceptível que durante o preparo da curva de calibração, nas concentrações acima de  $30 \mu\text{mol L}^{-1}$ , não há a formação de reações intermediárias, gerando picos mais bem definidos e sem sobreposição dos pré ombros. Concomitantemente, quando feito o teste de concentração do eletrólito suporte na seção anterior, que se inicia em  $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ , é facilmente observado que em nenhuma varredura apresentou tal característica, principalmente, na concentração ácida de otimização. Mediante isso, pode-se levar a uma conclusão prévia de que a formação destes estágios intermediários está intrinsicamente ligada a pequenas concentrações.

A curva analítica foi feita com os dados obtidos nas condições otimizadas até então, sendo possível perceber uma boa linearidade, possuindo um  $R^2$  de 0,98414, demonstrado na Figura 21 um bom sinal para que possa ter uma maior confiabilidade no processo por LSV.

FIGURA 21 – curva analítica de cromo do eletrodo grafite/PANI pela adição de padrão



FONTE: próprio autor.



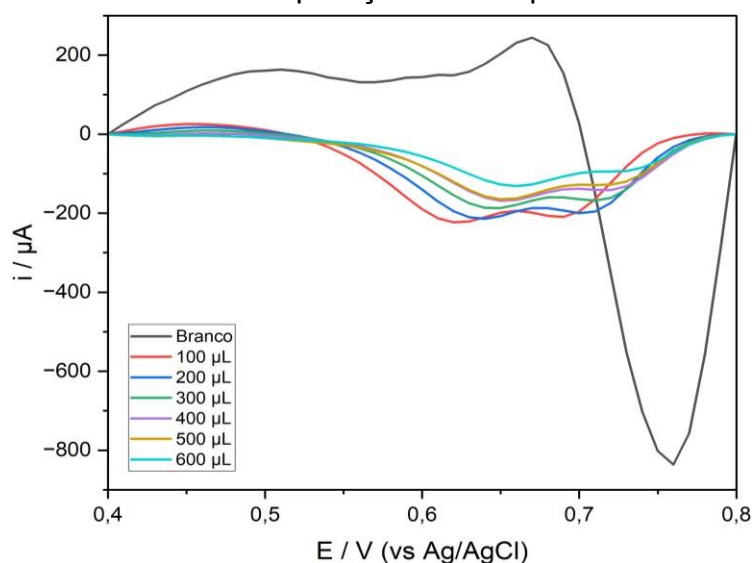
## 5.8 LSV em amostra real de resíduo industrial

Para o teste em amostra real, foi coletado de uma empresa na localidade de Pato Branco, um resíduo industrial que continha cromo, níquel, ferro entre outros compostos. Na Figura 22 é apresentado a voltametria linear aplicada a cada adição, sendo as adições feitas em 100  $\mu\text{L}$  até 600  $\mu\text{L}$  da amostra, nos parâmetros otimizados previamente de 1 mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e velocidade de varredura de 25  $\text{mV s}^{-1}$ .

No potencial de 0,75 V, do branco, apresenta um pico catódico bem evidente próximo a região onde a pernigranilina está sendo convertida em esmeraldina, o que evidencia a interação do filme devido sua característica de fácil protonação seguida de redução quando não há nenhuma outra espécie no meio. Apesar do pico evidente, durante outras alíquotas não foi possível verificar a presença dela numa possível sobreposição dos picos do cromo.

Diante disso, ocorre a mesma situação dita sobre a condição de concentração do cromo que se demonstrou crucial para uma boa detecção, o que pode significar que a técnica não interage adequadamente em concentrações em escalas próximos a  $10^{-7}$ . As adições de cada alíquota na tentativa de conseguir evidenciar uma linearidade na resposta do resíduo, fizeram com que os picos apenas diminuíssem constantemente, além da presença de pico pré ombro em todas as varreduras.

FIGURA 22 – LSV com aplicação de 100  $\mu\text{L}$  da amostra coletado.



FONTE: próprio autor.

Uma das possíveis explicações para os resultados obtidos, é a diminuição da capacidade de detecção do cromo devido à adsorção das demais espécies presentes no efluente real. O resíduo industrial contém muitos outros componentes químicos presentes em sua composição, metais e compostos orgânicos.

Assim como um estudo de ALI, Mohammad-Khah et al (2012) que demonstra a possibilidade de alguns metais interferirem nas análises de PANI com cromo, sendo um deles o ferro, algo que pode contribuir com a condição de diminuição de pico catódico. Entretanto, há condições que o pico de ferro se sobrepõe sobre o pico catódico do cromo, assim como demonstrado no trabalho de PUNRAT, Eakkasit et al (2016). Sendo assim, há uma variabilidade sobre como um interferente pode influenciar, como no caso do ferro, nos picos catódicos na análise redox do Cr (VI) para Cr (III) e mais estudos relacionados a interferentes pode ser uma das medidas a serem feitas em possíveis trabalhos futuros.

## 6 CONCLUSÃO

A construção do eletrodo de grafite e a deposição da polianilina sobre a técnica voltamétrica de voltametria cíclica foram realizadas com eficácia, a sua ciclagem em 5 ciclos em  $0,35 \text{ mol L}^{-1}$  de anilina foram suficientes para realizações das medições seguintes e de detecção do cromo vindo do ácido crômico. Entretanto, seria necessário um maior estudo sobre sua estabilidade estrutural e encontrar um meio para que ocorra um maior controle sobre a sua degradação.

Além disso, os parâmetros variados para uma melhor detecção do cromo por voltametria linear foram pontos importantes no qual mostra que há interação entre o polímero e metal como muitos trabalhos afirmam, e o controle mínimo de varredura e concentração do eletrólito suporte se mostram fator pontual para que o cromo seja reconhecido por meio do eletrodo revestido por PANI. Este trabalho demonstra este fator da sensibilidade mínima de alteração no uso da LSV.

Apesar dos estágios que tiveram sucesso, como também no caso da curva analítica com um bom  $R^2$ , quando aplicado na amostra real coletada de uma empresa, não foi possível fazer uma identificação adequada. Podendo ser a concentração muito baixa ou até mesmo interferentes, como no caso do ferro, pois o resíduo coletado continha diversos outros componentes, tanto inorgânico como orgânicos, o que pode ter dificultado até mesmo a identificação e quantificação quando adicionado padrões.

Para pesquisas seguintes, seria interessante a variação de outros parâmetros como potencial de step, outros meios de composição ácida, outras faixas de concentrações e uma forma de estabilizar ainda mais a PANI para que seja capaz de realizar mais varreduras lineares sem perder parte da sua capacidade de detecção de cromo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANIZELLI, Camilla Pastore et al. **Autenticação de origem de méis de Ortigueira-PR usando voltametria cíclica e eletrodos de carbono modificados**. 2022.

AUGUSTO, T. **Introdução a Polímeros Condutores: Síntese e Caracterização Eletroquímica da Polianilina**. 2009, 2p. Trabalho de conclusão - Universidade de São Paulo - Instituto de Química, São Paulo.

BAIO, José Augusto Fragale; RAMOS, Luiz Antônio; CAVALHEIRO, Éder Tadeu Gomes. Construção de eletrodo de grafite retirado de pilha comum: aplicações didáticas. **Química Nova**, [s.l.], v. 37, p.1078-1084, 2014.

BARBOSA, Nathália Vieira. Desenvolvimento de eletrodo modificado com filme de polianilina e estudo da viabilidade da aplicação analítica para catecolaminas. 2010.

BARD, Allen J. et al. Fundamentals and applications. **Electrochemical methods**, v. 2, n. 482, p. 580-632, 2001.

CARMO, Devaney Ribeiro do; SILVA, Ricardo Moutinho da; STRADIOTTO, Nelson Ramos. Estudo eletroquímico de Fe[Fe(CN)<sub>5</sub>NO] em eletrodo de pasta de grafite. **Eclética Química**, v. 27, p. 197–210, 2002.

COLLA, Luciana Maria et al. Biossorção de cromo hexavalente de efluente utilizando resíduos agroindustriais fermentados por cepas de *Aspergillus*. **Science & Engineering Journal, São Paulo**, p. 67-70, 2014.

COMPTON, Richard G. **Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications**. *Talanta*, v. 65, n. 1, p. 74-80, 2005.

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente, 2000. Resolução nº 430, 13 de Maio de 2011. Ministério do Meio Ambiente., 2005.

COSTA, Ana Clara Soares et al. Estudo do sistema ternário baseado em polianilina, grafeno e matriz acrílica aplicado em sistemas termoelétricos. 2022.

DA CRUZ MOSCHEM, Jorge; GONÇALVES, Paola Rocha. Impacto Toxicológico de Metais Pesados: Uma Análise de Efeitos Bioquímicos e Celulares: Impact of Heavy Metals: An Analysis of Biochemical and Cellular Effects. **Health and Biosciences**, v. 1, n. 2, p. 88-100, 2020.

DA SILVA, Jéssika Lorena Bandeira Cruz et al. Biossorção de metais pesados: uma revisão. **REVISTA SAÚDE & CIÊNCIA**, v. 3, n. 3, p. 137-149, 2014.

DOGNANI, Guilherme. Desenvolvimento de pré-filtros de água a partir de membranas eletrofiadas de PVDF-HFP com superfície funcionalizada para adsorção de Cr (VI). 2020.

FAEZ, Roselena et. Al. Atualidades em Química Polímeros condutores. Mai, 2000.

FREIRE, Ernane Rodrigues et al. Estudo das variáveis de síntese e o efeito nas propriedades eletroquímicas da polianilina. 2019.

FUNGARO, D. A. Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada. **Eclética Química**, v. 29, p. 63-69, 2004.

LEI, Chao et al. Polyaniline@ magnetic chitosan nanomaterials for highly efficient simultaneous adsorption and in-situ chemical reduction of hexavalent chromium: Removal efficacy and mechanisms. **Science of The Total Environment**, v. 733, p. 139316, 2020.

LEITE, Tamara; DOS SANTOS, Marlei Veiga. TRATAMENTO DE RESÍDUOS DE CROMO GERADOS EM AULAS EXPERIMENTAIS. **Anais do Salão Internacional de Ensino, Pesquisa e Extensão**, v. 10, n. 2, 2018.

LIBERATO, Luana Thauane da Silva Ribeiro et al. ESTUDO DA ELETROPOLIMERIZAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA DO LAPACHOL EM SOLUÇÃO TAMPÃO FOSFATO pH 6, 7. 2022.

Linear Sweep and Cyclic Voltametry: The Principles. **University of Cambridge**. Disponível em: < <https://www.ceb.cam.ac.uk/research/groups/rg-eme/Edu/linear-sweep-and-cyclic-voltametry-the-principles> >. Acesso em: 10 de nov. de 2023.

MATAVELI, Lidiane Raquel Verola et al. Avaliação dos níveis de cromo total em águas para consumo humano. **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 77, p. 1-11, 2018.

MATOS, W. O. **Estudo de procedimentos analíticos para determinação de Cr(III) e Cr(VI) em amostras sólidas**. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2006, 79 p.

MEDEIROS, Eliton S. et al. Uso de Polímeros Condutores em Sensores. Parte 2: Aplicações em Sensores. 2012.

MORETO, Fabiana. **Utilização de polímeros e copolímeros condutores na detecção de compostos orgânicos**. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

NÉRI, Thaís de Souza et al. Estratégias de microextração em fases sólida e líquida para determinação de Cobre e Cromo em água empregando técnicas eletroanalíticas e espectrométricas. 2018.

OLIVEIRA, João Diogo Ruivo Correia de. **Eletroanálise de fármacos em células eletroquímicas miniaturizadas**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade de Évora.

PADILLA. R. M.; A. Estudo de transporte de carga de polímeros de polianilina. Dissertação de mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, 2011.

PAVESI, Thelma et al. **Importância toxicológica da exposição a níquel, cobalto e cromo: a dermatite de contato a metais e a susceptibilidade genética a cromo**. 2020. Tese de Doutorado.

POSSEBON, G. **Análise Voltamétrica Cíclica : Uma Ferramenta para a Análise Qualitativa do Mel**. 2019. 44 f. - Instituto Politecnico de Braganca, [s. l.], 2019

POSSEBON, Gabriela. **Análise Voltamétrica Cíclica: Uma ferramenta para a análise qualitativa do mel**. 2022. Tese de Doutorado.

ROSA, T. F. et al. **Determinação voltamétrica do nedocromil de sódio utilizando eletrodo de carbono vítreo**. *Eclética Química*, v. 28, p. 63-68, 2003.

RUOTOLO, L. A. M.; GUBULIN, J. C. Chromium (VI) reduction using conducting polymer films. **Reactive and Functional Polymers**, v. 62, n. 2, p. 141-151, 2005

SAMADI, Akbar et al. Polyaniline-based adsorbents for aqueous pollutants removal: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 418, p. 129425, 2021.

SANCHEZ HUACCHA, Stefanny Xiomara. Aplicación de Pseudomonas como agente biorreductor del cromo hexavalente de los efluentes de las curtiembres del distrito El Porvenir, 2022. 2022

SANTOS, Paulo César Melquíades. Desenvolvimento e caracterização de eletrodos de grafite funcionalizados com filmes de homopolímeros, copolímeros e bicamadas para uso em biossensores. 2020.

SILVA JR, Ademário Íris da; ARAÚJO FILHO, Hiram da Costa; SILVA, Reinaldo Carvalho. Testes de desempenho de eletrodos: eletrodos de referência. **Química nova**, v. 23, p. 512-517, 2000.

SILVA, Dayane Caroline Tenório. **Síntese e caracterização de compósito à base de polianilina modificado com quitosana e octacetato de sacarose aplicado à adsorção do corante sintético preto de remazol**. 2022. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Pernambuco.

SILVA, Iasmin Bezerra da. **Caracterização e aplicação de eletrodos de grafite modificados com cortiça na quantificação de metais pesados em amostras de águas**. 2021. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

SOLER, Fernanda Silva et al. Estudo eletroquímico e morfológico do copolímero polianilina-4-aminofenol para detecção do hormônio triiodotironina. 2018.

STEFANO, Jéssica Santos et al. Avaliação dos efeitos da funcionalização por tratamento ácido no desempenho eletroanalítico de eletrodos modificados com nanotubos de carbono de paredes múltiplas. 2020.

VASCONCELLOS, Maria de Lourdes S. et al. Dimensionally stable anode based sensor for urea determination via linear sweep voltammetry. **Sensors**, v. 21, n. 10, p. 3450, 2021.

Wang, J., (2006). Analytical electrochemistry, 3<sup>o</sup> edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey.



WANG, Xi et al. A nano-lead dioxide-composite electrochemical sensor for the determination of chemical oxygen demand. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 10, n. 3, p. 107464, 2022.

YANG, Ying et al. Facile preparation of graphene/polyaniline composite and its application for electrocatalysis hexavalent chromium reduction. **Electrochimica Acta**, v. 132, p. 496-503, 2014.