



UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
Coordenação do Curso de Química Licenciatura e Bacharelado Trabalho de
Conclusão de Curso – TCC

**Determinação de bisfenol A sobre eletrodos modificados com materiais
nanoestruturados obtidos de resíduos urbanos**

Lucas Castro Pontes
Aluno

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka
Orientador

São Luís (MA)
2019

Lucas Castro Pontes

Determinação de bisfenol A sobre eletrodos modificados com materiais nanoestruturados obtidos de resíduos urbanos

Monografia apresentada a Universidade Federal do Maranhão como parte das exigências para a obtenção do título Licenciado em Química.

São Luís, 09 de Novembro de 2019

**DETERMINAÇÃO DE BISFENOL A SOBRE ELETRODOS MODIFICADOS COM
MATERIAIS NANOESTRUTURADOS OBTIDOS DE RESÍDUOS URBANOS**

LUCAS CASTRO PONTES

BANCA AVALIADORA

Prof. Dr. Auro Atsushi Tanaka
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Cícero Wellington Brito Bezerra
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Roberto Batista de Lima
Universidade Federal do Maranhão

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornidos pelo(a)
autor(a).

Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Castro Pontes, Lucas.

Determinação de bisfenol A sobre eletrodos modificados com
materiais nanoestruturados obtidos de resíduos urbanos

/ Lucas Castro Pontes. - 2019.

47 f.

Orientador(a): Auro Atsushi Tanaka.

Monografia (Graduação) - Curso de Química, Universidade Federal
do Maranhão, Universidade Federal do Maranhão, 2019.

1. Bisfenol a. 2. Esferas de carbono. 3. Sensor
eletroquímico. I. Atsushi Tanaka, Auro. II. Título.

Este trabalho é dedicado a todos que entendem que a Universidade é importante e pode ser bem difícil, mas que é uma fase e maiores coisas aguardam no futuro.

AGRADIMENTOS

Aos meus pais, João Ferreira Pontes e Marta Castro por sempre terem me apoiado em minhas decisões e concedido toda ajuda possível.

Aos meus amigos de Governador Nunes Freire e Zé Doca que tiveram participação nesta conquista apesar da distância.

A Matheus Melonio pela amizade sincera e momentos compartilhados desde o primeiro dia de aula.

A Patrick Figueiredo por ter estado todo o caminho ao meu lado e ter me ensinado não só sobre a Química, mas principalmente sobre lealdade.

Ao William Veloso, Alan Pacho, Antonio e tantos outros colegas de 2015.1 por terem me feito sentir parte da melhor turma de Química que poderia existir.

Aos amigos da REUFMA por terem me oferecido não só um espaço de estudo, mas também um lugar repleto de vivências e experiências que me fizeram crescer como ser humano.

Aos colegas do laboratório de Eletroquímica da UFMA por todo o auxílio e momentos de aprendizagem.

Ao professor Auro que sempre esteve me auxiliando e concedendo todo suporte possível.

A todos os professores que ao longo desta jornada me ensinaram sobre o que é ser químico e professor.

À FAPEMA suporte financeiro ao projeto de pesquisa vinculado a este trabalho (Processo FAPEMA - UNIVERSAL-00827/17).

Ao PIBIC/CNPq-UFMA pelas bolsas de iniciação científica concedidas para a realização deste trabalho.

“É sempre mais escuro antes do amanhecer.”

(Florence)

RESUMO

A constante liberação de inúmeros compostos orgânicos prejudiciais para o meio ambiente e para a saúde tem despertado grande atenção ao redor do mundo devido sua toxicidade e constante ocorrência. Dentre estes destaca-se o bisfenol A (BFA) que, por ainda ser vastamente utilizado na química industrial, na manufatura de plásticos policarbonatos, tem sido encontrado em águas residuais, amostras de água potável e embalagens de produtos alimentícios. Sua ocorrência causa grande preocupação por este composto ser um disruptor endócrino, podendo levar ao desenvolvimento de câncer de mama, câncer de próstata, deformações em recém-nascidos e infertilidade. Tendo em vista a problemática do BFA e a necessidade de seu monitoramento no meio ambiente, o desenvolvimento de sensores eletroquímicos sensíveis para a detecção deste composto foi o foco principal deste trabalho. Para tanto, foram desenvolvidos eletrodos de carbono vítreo modificados com esferas de carbono obtidas através da conversão de poluentes plásticos sob pressão autógena. As técnicas selecionadas foram a voltametria cíclica e pulso diferencial e os estudos eletroanalíticos revelaram que a modificação com esferas de carbono ancoradas com quitosana aprimorou significativamente a detecção do BFA. No estudo do pH, um deslocamento ~ 60 mV/pH para o potencial de pico de oxidação do BFA foi obtido, indicando um processo de oxidação envolvendo um mesmo número de prótons e elétrons; oxidação esta favorecida por valores de pH ligeiramente básicos. Além disso, o sensor desenvolvido apresentou $1.6 \mu\text{molL}^{-1}$ e $5.0 \mu\text{molL}^{-1}$ como limites de detecção e quantificação por voltametria cíclica, respectivamente, e $1.4 \mu\text{molL}^{-1}$ e $4.0 \mu\text{molL}^{-1}$ por pulso diferencial, com coeficiente de correlação $R^2 = 0,9960$.

Palavras-chave: (Bisfenol a. Esferas de carbono. Sensor eletroquímico).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Reação de oxidação do bisfenol A.....	8
Figura 2: (a) Copos plásticos descartáveis e isopor para cerveja utilizados como matérias primas; (a) matérias primas obtidas após dissoluções em acetona; (c) reatores Swagelok (volume interno de ~4 cm ³).....	14
Figura 3: Forno tubular com os reatores Swagelok.....	14
Figura 4: (a) Material obtido em acetona; (b) Amostra de EC sintetizada.	14
Figura 5: Diagrama de célula eletroquímica, assim como do potenciostato e computador utilizado para obtenção e tratamento dos dados	15
Figura 6: Diagrama esquemático das etapas do processo de modificação do eletrodo CV com filme polimérico condutor de QT e EC	16
Figura 7: (a) Micrografia das esferas de carbono e (b) micrografia de uma esfera de carbono.	18
Figura 8: (a) Espectro DRX e (b) Espectro Raman das esferas de carbono.	19
Figura 9: Voltamogramas cíclicos do eletrodo CV em uma solução tampão fosfato (pH 7) na ausência (—) e na presença (—) de 0,1 mmol L ⁻¹ de BFA. $v=100\text{Mv s}^{-1}$, temperatura ambiente	20
Figura 10: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos CV (—), CV/Nafion [®] (—) e CV/Nafion [®] -EC (—) registrados em solução tampão fosfato (pH 7) contendo 0,1 mmol L ⁻¹ de BFA. $v=100\text{Mv s}^{-1}$, temperatura ambiente.....	21
Figura 11: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos CV (—), CV/QT (—) e CV/QT-EC (—) registrados em solução tampão fosfato (pH 7) contendo 0.1mmol L ⁻¹ de BFA. $v=100\text{ mVs}^{-1}$, temperatura ambiente.....	22
Figura 12: Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão fosfato (pH 7) contendo 0.1mmol L ⁻¹ de BFA sobre o eletrodo CV modificado a partir de soluções modificadoras de C ₂ H ₅ COOH 1% (v/v) contendo concentrações de EC variando de 2 a 8 mg mL ⁻¹ e de QT mantida constante em 10 mg mL ⁻¹ . $v=100\text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.....	23
Figura 13: Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão fosfato (pH 7) na presença de solução 0.1mmol L ⁻¹ de BFA sobre o eletrodo CV modificado a partir de soluções modificadoras de C ₂ H ₅ COOH 1% (v/v) contendo concentrações de QT variando de 5 a 15 mg mL ⁻¹ e de EC mantida constante em 6 mg mL ⁻¹ . $v=100\text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.	23

Figura 14: (a) Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes tampões 0.1 M com o valor fixo de pH 8 e (b) Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes forças iônicas para o tampão fosfato pH 8. Experimentos feitos na presença de solução 0.1mmol L⁻¹ de BFA sobre o eletrodo CV/QT-EC. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.....25

Figura 15: (a) Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes tampões 0.1 M com o valor fixo de pH 8 e (b) Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes forças iônicas para o tampão fosfato pH 8. Experimentos feitos na presença de solução 0.1mmol L⁻¹ de BFA sobre o eletrodo CV/QT-EC. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.....26

Figura 16: (a) Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes concentrações de BFA em solução fosfato pH 8 utilizando o eletrodo CV/QT-EC. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. (b) Curva de calibração do sensor eletroquímico obtida por pulso diferencial na detecção do analito BFA sobre o eletrodo CV/QT-EC.....27

Figura 17: (a) Voltamogramas de pulso diferencial registrados em diferentes concentrações de BFA em solução fosfato pH 8 utilizando o eletrodo CV/QT-EC. $v= 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. (b) Curva de calibração do sensor eletroquímico obtida por pulso diferencial na detecção do analito BFA sobre o eletrodo CV/QT-EC..28

LISTA DE ABREVIACOES

ANVISA	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
BFA	Bisfenol A
QT	Quitosana
NCPM	Nanotubos de carbono de paredes múltiplas
EC	Esferas de carbono
CV	Carbono vítreo
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de quantificação
MEV	Microscópico Eletrnico de Varredura
DRX	Difracção de Raio X

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS.....	3
2.1 Objetivo Geral.....	3
2.2 Objetivos Específicos	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
3.1 Bisfenol A.....	4
3.2 Disruptores endócrinos.....	5
3.3 Legislação para BFA	7
3.4 Técnicas eletroanalíticas	8
3.5 Nanoestruturas como modificantes	8
3.6 Esferas de carbono.....	10
4 PARTE EXPERIMENTAL	12
4.1 Bisfenol A.....	12
4.2 Disruptores endócrinos.....	13
4.3 Legislação para BFA	13
4.4 Técnicas eletroanalíticas	15
4.5 Nanoestruturas como modificantes	15
4.6 Esferas de carbono.....	15
4.7 Caracterização.....	16
4.8 Soluções	16
4.9 Medidas eletroquímicas.....	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	18
5.1 Caracterização.....	18
5.2 Comportamentos voltamétricos	19
5.3 Curva analítica.....	26

6 CONCLUSÃO	29
7 REFERÊNCIAS.....	30

1. INTRODUÇÃO

Nos anos recentes, a liberação de inúmeros compostos orgânicos nocivos para o meio ambiente e para a saúde tem despertado grande atenção ao redor do mundo devido sua toxicidade e ocorrência [1]. O alto consumo de produtos associado ao constante descarte inapropriado de plásticos e outros resíduos urbanos é apontado como o principal responsável para a exposição destes compostos aos seres humanos. Um exemplo da classe destes compostos seria o bisfenol A (BFA), que é lançado no meio ambiente por meio de efluentes de tratamento de esgoto, lixiviados de aterros sanitários e degradação natural destes plásticos policarbonatos.

O BFA é um difenol vastamente utilizado na química industrial e na manufatura de plásticos policarbonato, o que tem causado sua identificação em águas residuais, amostras de água potável, embalagens de produtos alimentícios e até mesmo em alimentos de origem animal [2]. Possui em sua estrutura dois grupos funcionais fenol (Figura 1), foi sintetizado pela primeira vez por Dianin, em 1891 e mais tarde sua atividade foi investigada, na década de 1930, durante a busca de estrogênios sintéticos [3].

Atualmente, o BFA é um dos produtos químicos de maior quantidade produzida no mundo, com mais de 4,4 milhões de libras produzidas a cada ano [4]. Acredita-se que adultos são expostos ao BFA principalmente pela ingestão de alimentos e bebidas que foram contaminados pelo contato direto com produtos derivados do BFA. Consistente com seu uso extensivo, o BFA foi detectado na urina de 92% da população dos EUA em 2008. [5].

A frequente ocorrência do BFA no meio ambiente em seres humanos tem causado grande preocupação por ser um composto desregulador endócrino, junto com uma série de outros compostos, como pesticidas, hormônios sintéticos e naturais. Os desreguladores endócrinos interferem no funcionamento do sistema hormonal, mediante a substituição dos hormônios naturais, bloqueio da atividade hormonal ou a partir do aumento ou diminuição dos níveis de hormônios naturais, podendo levar ao desenvolvimento de câncer de mama, câncer de próstata, deformações em recém-nascidos e infertilidade [7].

Em decorrência destas causas, é de extrema importância o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação e monitoramento dos traços de BFA na natureza, assim como nos plásticos para uso alimentar [3]. Dentre os métodos analíticos existentes para a determinação de BFA destacam-se por sua eficiência a cromatografia líquida de alto desempenho, cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massa, fluorimetria e quimiluminescência [3]. No entanto, estes métodos só podem ser realizados em laboratórios específicos, exigem técnicos altamente treinados, além de processos de pré-tratamento de amostras caros e demorados. [4]

Devido ao baixo custo e operação simples, os métodos eletroquímicos para a detecção do BFA são preferidos. Porém, apesar do BFA ser eletroquimicamente ativo, a sua detecção com sensores eletroquímicos tradicionais tem se mostrado bastante rara [4,6].

Tendo em vista a problemática do bisfenol e a necessidade da construção de eletrodos mais sensíveis e de baixo custo para sua detecção, este trabalho desenvolveu um eletrodo de carbono vítreo modificado com esferas de carbono obtidas através da conversão de poluentes plásticos sob pressão autógena. Faz-se importante ressaltar que a utilização das esferas de carbono na construção de eletrodos modificados, apesar destas apresentarem alta condutividade, boa área de superfície específica [7] e homogeneidade, possuem um potencial praticamente inexplorado.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Aplicar materiais nanoestruturados, sintetizados a partir da conversão sob pressão autógena de resíduos urbanos, na construção de um sensor eletroquímico para a detecção e quantificação do bisfenol A em soluções aquosas.

2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar esferas de carbono através de reações sob pressão autógena de polímeros;
- Avaliar as propriedades eletroquímicas de materiais nanoestruturados de carbono obtidos em soluções aquosas, na presença e ausência do analito de interesse, por meio da técnica de voltametria cíclica e pulso diferencial;
- Otimizar as melhores condições eletroanalíticas (eletrólito, pH e potencial) para a determinação do analito de interesse (bisfenol A);
- Avaliar os resultados e compará-los com métodos previamente já descritos na literatura.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Bisfenol A

O bisfenol A (BFA), $C_{15}H_{16}O_2$, também conhecido como 4,4'-isopropilidenedifenol ou 2,2-bis (4-hidroxifenil)-propano, é um monômero usado para sintetizar resinas policarbonato e epóxi. Possui dois anéis de benzeno, dois grupos hidróxido e dois grupos metil. É fabricado a partir de fenol e acetona e normalmente encontra-se na forma de cristais com um leve odor fenólico. Apresenta coloração branca e é solúvel em soluções alcalinas, álcool e acetona [4].

O BFA trata-se um difenol preparado pela condensação da acetona (de onde advém o sufixo A no final do nome) com dois equivalentes de fenol. A reação é catalisada por um ácido, como o ácido clorídrico (HCl) ou resina poliestireno sulfonada. Tipicamente, um grande excesso de fenol costuma ser usado para garantir a condensação completa [8]. Foi sintetizado pela primeira vez por A. P. Dianin em 1891 e mais tarde foi investigado na década de 1930 durante a busca por estrógenos sintéticos. Foi testado por suas propriedades estrogênicas na época, mas abandonado para uso farmacêutico quando foi determinado ser muito potente. Atualmente, o BFA é um composto orgânico sintético muito comum, usado como intermediário em diversos produtos de consumo, como plásticos de policarbonato e resinas epóxi [9]. É um dos produtos químicos de maior produção do mundo com uma participação de mercado global de 15 bilhões de libras em 2013 e com previsão de aumento com uma taxa de crescimento anual de 4,7% de 2014 a 2020. Na China, sua produção também está aumentando continuamente devido ao rápido desenvolvimento da indústria de polímeros enquanto que nos Estados Unidos, cerca de 1 milhão de toneladas de BFA são produzidas anualmente [10].

O BFA é um composto químico orgânico usado em tão larga escala na produção de plásticos de policarbonato e resinas epóxi que atinge hoje um valor impressionante de >4,4 milhões de toneladas produzidas globalmente a cada ano. O BFA é frequentemente encontrado em embalagens de alimentos e bebidas, bem como em papel térmico, dispositivos eletrônicos e suprimentos médicos [11]. Devido à lixiviação durante o uso causada por altas temperaturas, condições ácidas ou básicas ou danos físicos, o BFA tem uma presença generalizada no ambiente e, da mesma forma, na biota e em alimentos enlatados. Estudos recentes indicam que as principais

fontes de exposição humana ao BFA ocorrem através de fontes alimentares, principalmente a partir de alimentos e bebidas embalados. Duas pesquisas recentes realizadas por Liao e Kannan (2013, 2014) [11] nos Estados Unidos e na China mostraram que os alimentos enlatados geralmente contêm maiores concentrações de BFA do que os alimentos vendidos em embalagens de vidro, papel ou plástico, caracterizando-os como uma fonte importante de BFA e outros análogos do bisfenol, como o bisfenol B (BPB) [12]

3.2 Disruptores endócrinos

O Sistema Endócrino é o conjunto de glândulas responsáveis pela produção dos hormônios que são lançados no sangue e percorrem o corpo até chegar aos órgãos-alvo sobre os quais atuam [13].

Existem muitas definições para as substâncias capazes de interferir no sistema endócrino. Entretanto, de acordo com os pesquisadores Ghiselli e Jardim (2007) [14], em todas essas definições há um ponto em comum: trata-se de substâncias químicas que podem interferir no funcionamento natural do sistema endócrino de espécies animais, incluindo os seres humanos. A Comunidade Científica Europeia, em 1996, durante a Conferência de Weybridge, apresentou uma definição mais precisa, comumente chamada de definição de “Weybridge” e diz que um disruptor endócrino é uma substância exógena que causa efeitos adversos para a saúde em um organismo intacto, ou seus descendentes, devido a mudanças na função endócrina [14].

Os disruptores endócrinos interferem no funcionamento do sistema hormonal, mediante a substituição dos hormônios naturais, bloqueio da atividade hormonal ou a partir do aumento ou diminuição dos níveis de hormônios naturais, podendo levar ao desenvolvimento de câncer de mama, câncer de próstata, deformações em recém-nascidos e infertilidade [6].

Devido à sua conhecida atividade desreguladora endócrina, o BFA tem sido considerado uma preocupação para a saúde humana e para o meio ambiente, havendo muitos outros efeitos adversos à saúde associados à sua exposição, os quais incluem diabetes, distúrbios reprodutivos, obesidade, defeitos congênitos e doenças cardiovasculares [10].

Estudos de biomonitoramento indicam que os seres humanos estão constantemente expostos ao BFA. Estudos recentes documentam que mais de 90% da população em geral tem concentrações mensuráveis de BFA na urina, refletindo exposição generalizada [16]. Embora as principais rotas de exposição ao BFA para seres humanos ocorram através de alimentos e bebidas, as emissões de BFA para o meio ambiente ocorrem principalmente na fase aquosa. O BFA é, de fato, um dos contaminantes mais frequentemente detectados em águas ambientais e águas residuais, aumentando a chance de exposição aos seres humanos [17].

A maioria das pessoas, entretanto, é exposta ao BFA através da dieta. Os bebês podem ser expostos pelo uso de mamadeiras. Mães que têm BFA em seus sistemas podem transmiti-lo para bebês através do leite materno. Os fetos podem até ser expostos através de líquido amniótico, tido placentário ou sangue do cordão umbilical. Os trabalhadores são normalmente expostos ao BFA na forma de um resíduo de poeira por inalação ou contato com a pele durante o processo de fabricação [4].

A exposição ao BFA pode resultar em resposta ovariana e qualidade espermática reduzida, além de outras alterações nos sistemas reprodutivos masculino e feminino [21]. A exposição ao BFA em crianças pode induzir efeitos adversos ao desenvolvimento neurológico, à doenças metabólicas em adultos, diabetes tipo 2, doenças cardiovasculares, função hepática alterada, obesidade, albuminúria e estresse oxidativo. Além disso, estudos com roedores demonstrou atividade competitiva com o 3[H]estradiol pela ligação aos disruptores de estrogênio, podendo levar a complicações na gestação, infertilidade e deformações em recém-nascidos [4].

Do ponto de vista bioquímico, foi demonstrado que a exposição ao BFA no útero tem efeitos de metilação no DNA, aumentando a chance de influenciar a metilação da CpG (" -C - fosfato - G- ") [18]. As ilhas CpG são regiões do DNA onde são encontradas citosinas próximo a guaninas. Esses locais geralmente podem ser metilados, tendo um grande efeito na epigenética do DNA, resultando em processos como silenciamento de genes, expressão de oncogenes ou envelhecimento [48]. Aumentos da frequência de câncer de mama e próstata de diversos países como o Estados Unidos têm sido atribuídos a vários disreguladores endócrinos, sendo o BFA o principal deles, tendo em vista seu potencial em causar aneuploidia meiótica, o que pode aumentar o risco de vários tipos de câncer. [4]

3.3 Legislação para o BFA

Suas características nocivas e potencial ameaça do BFA à saúde humana reflete-se na massiva (embora ainda insuficiente) legislação reguladora mundial. Por exemplo, as autoridades canadenses, seguidas pela União Europeia, proibiram o uso de BFA em mamadeiras para bebês, um movimento marcante para proteger a saúde das crianças e da população em geral [19].

A Anvisa (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) determinou a proibição, em todo o Brasil, da venda e da fabricação de mamadeiras de plástico que contenham BFA. A medida entrou em vigor a partir de Janeiro de 2012. O argumento institucional diz respeito a estudos com animais que demonstraram que o BFA pode causar problemas neurológicos, sobretudo, em crianças expostas à substância química logo após o parto. Um relatório da ASEAN (Agência Nacional Para a Segurança Alimentar) e Instituto Nacional de Saúde e Pesquisa Médica da França divulgado no início de 2010 destacam os efeitos na saúde do BFA. A prioridade é reduzir a exposição à substância não só a bebês, mas também outras pessoas de classe vulneráveis, como crianças, mulheres grávidas e lactantes [20].

Por fim, a Comissão Europeia, em um esforço para investigar as possíveis divergências entre análises e conclusões da AESA (Agência Europeia de Segurança Alimentar), está analisando novos estudos emergentes do BFA, a partir do monitoramento contínuo da literatura científica [8].

3.4 Técnicas eletroanalíticas

Em decorrência da vasta utilização mundial do BFA e das suas potenciais periculosidades à saúde humana, faz-se de extrema importância o desenvolvimento de métodos para a determinação e monitoramento dos traços de BFA na natureza, assim como nos plásticos para uso alimentar [3].

Atualmente, vários métodos já foram propostos para detecção e quantificação do BFA [3,4]. Técnicas cromatográficas, por exemplo, cromatografia líquida acoplada a espectrometria de massa, cromatografia em fase gasosa, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa e fluorescência, juntamente com outras técnicas como quimiluminescência e tecnologias de impressão molecular, apresentaram ótimos resultados, com boa exatidão, precisão e robustez. No entanto, estes métodos

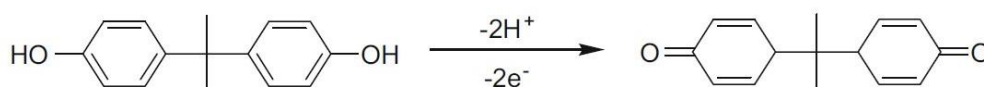
só podem ser realizados em laboratórios específicos, exigem técnicos altamente treinados, além de processos de pré-tratamento de amostras caros e demorados [4].

Entre essas técnicas de edetecção para o BFA, os métodos eletroquímicos e analíticos têm atraído mais atenção devido suas vantagens inerentes como baixo custo, fácil preparação, resposta rápida, renovação de superfície, alta sensibilidade e seletividade e detecção em tempo real in situ [21].

As técnicas eletroanalíticas são caracterizadas especialmente por serem rápidas e relativamente baratas, não exigindo grandes quantidades de reagentes, e geralmente com baixos limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) [6]. Estas técnicas estão relacionadas com a interação entre a química e a eletricidade. Todas as técnicas Eletroquímicas precisam necessariamente de pelo menos dois eletrodos (condutores) e uma amostra de solução de contato (eletrólito), esse conjunto de eletrodos e eletrólito consiste basicamente em uma célula eletroquímica. A superfície do eletrodo é, portanto, a fronteira entre condutor iônico e um condutor eletrônico. [22].

Pela sua estrutura molecular, é fácil prever que o BFA possui atividade eletroquímica, uma vez que contém dois grupos hidroxila fenólicos eletroquimicamente ativos [23]. Como demonstrando na Figura 1, o processo de oxidação envolve um mesmo número de elétrons e prótons, o que já foi comprovado experimentalmente, obtendo-se um deslocamento de ~59 mV/pH para o potencial de pico de oxidação do BFA [24].

Figura 1: Reação de oxidação do bisfenol A (BFA)



Fonte: [24]

3.5 Nanoestruturas de carbono como modificantes

Sensores eletroquímicos são dispositivos que permitem a coleta de dados e obtenção de informações com manipulação mínima do sistema estudado. [25, 26]. Embora o BFA seja eletroquimicamente ativo, a sua detecção com sensores eletroquímicos tradicionais tem se mostrado bastante rara [27]. Assim, cada vez mais eletrodos quimicamente modificados, como o eletrodo de carbono vítreo (CV), têm sido fabricados em busca de melhores condições eletroquimicamente favoráveis para a detecção do BFA. Dentre estes, vem se destacando a construção de eletrodos utilizando soluções modificantes com nanotubos de carbono, fulereno (C60), grafite e outros nanomateriais de carbono devido sua sensibilidade e condutividade [28].

O carbono, como elemento, é único em número e variedade de maneiras pelas quais pode se unir, levando a uma ampla gama de estruturas carbonáceas com propriedades bastante diferentes [29]. Por meio destas estruturas variadas, diversas vantagens pertinentes quanto a utilização dos materiais de carbono podem ser citadas, como abundância, boa área de superfície específica e alta estabilidade química e física, além da possibilidade de obtenção dos materiais a partir de plásticos residuais, reduzindo drasticamente seu custo. Desta forma, são comumente utilizados para modificar eletrodos, tais como os de carbono vítreo (CV) com o propósito de fornecer propriedades complementares essenciais para a detecção do BFA [28].

Dentre estes materiais, os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NCPM) representam um importante membro como um dos mais pesquisados atualmente. Apresenta ótimas propriedades mecânicas, eletrônicas e forte capacidade de adsorção. Devido a sua estrutura eletrônica e alta condutividade elétrica, provou-se que os CNTs promovem reações de transferência de elétrons quando usadas como material ou modificador de eletrodo [30].

Além dos CNTS, outras nanoestruturas de carbono vêm sendo estudadas ao longo dos anos. Guifang Xu, et al desenvolveu uma modificação sobre o eletrodo de CV para detecção de BFA utilizando nanoestruturas de carbono similares a chifres, que o mesmo chamou de *nanohorns* (do inglês nanochifres) [31]. Similarmente, Xinwei Dong, et al utilizou nanopartículas de grafeno como modificador para detecção do BFA e obteve valores significativamente melhores durante a quantificação, quando comparado a eletrodos modificados com materiais não carbonados [28]. Embora resultados satisfatórios tenham sido relatados, ainda é um desafio desenvolver um novo sensor eletroquímico baseado em nanomateriais de carbono com alta

sensibilidade, reprodutibilidade e principalmente de fabricação simples e baixo custo [32].

3.6 Esferas de Carbono

O outro tipo de nanoestrutura que possui uma longa história de estudo e tornou-se novamente um foco de atenção recente são as esferas de carbono (EC) [33]. Além de sua estrutura porosa, considerável condutividade elétrica, estabilidade tanto térmica quanto química e fácil obtenção tornam as EC excelentes candidatas como nanoestruturas modificantes para detecção do BFA [34].

Na literatura é possível encontrar certa quantidade de métodos não somente para a utilização das EC como material modificante, mas também para sua síntese. Qian et al [15] relataram um novo procedimento para a síntese de EC pela pirólise catalítica de C_2Cl_4 usando ferroceno como catalisador [33, 35]. Pol et al, por sua vez, descreveu o crescimento de EC a partir da decomposição térmica de diferentes hidrocarbonetos a 700 °C em uma célula fechada à pressão autógena [36].

O processo de obtenção das EC configura-se como um importante ponto durante sua utilização por ser sua síntese relativamente simples e passível de obtenção utilizando plásticos residuais. A transformação destes resíduos em produtos de alto valor, está atraindo muita atenção recentemente e inúmeros materiais de carbono com estruturas diferentes tem sido obtidos. Entre os vários métodos de transformação de carbono, a carbonização sob alta pressão ou pressão autógena é uma abordagem emergente para converter resíduos plásticos em valiosos materiais de carbono [37]. Esta carbonização autógena trata-se da decomposição de um ou mais precursores em temperaturas elevadas com pressões auto-geradas, podem ser usadas para preparar uma ampla gama de materiais com propriedades estruturais, morfológicas e tecnológicas interessantes [38].

Relatos recentes de que não só os CNTS, mas as EC podem ser preparados por essa técnica a partir de resíduos como sacolas plásticas usadas e poliestireno expandido, destacam essa abordagem como ambientalmente atraente para sintetizar materiais novos ou modificados à base de carbono [38].

Com base nestas informações, a obtenção das EC por meio da conversão de resíduos plásticos sob pressão autógena e sua utilização como modificante para detecção de BFA pode ser configurada como uma abordagem “upcycling”, que diz

respeito a conversão de um ou mais materiais residuais em produtos mais valiosos. Esta via sustentável de síntese elimina os resíduos que, de outra forma, poderiam parar em um aterro ou incinerador, liberando gases tóxicos à atmosfera. Como resultado, o upcycling combina benefícios de custo e redução de resíduos, tornando-se uma abordagem de alto valor sócio-econômico e ambiental [39].

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Materiais e Reagentes

Materiais e Reagentes	Procedência
Acetona	Quimex
Ácido acético glacial	Isofar
Alumina	Buehler
Bisfenol-A	Sigma-Aldrich
Quitosana	Sigma-Aldrich
Metanol (32.04 PM)	Quimex
1-Metil-2-piridona	Sigma-Aldrich
Solução de Nafion®, 5 % (m/m) em álcoois alifáticos inferiores e 15-20% de água	Sigma-Aldrich
Ácido Bórico, PA.	Isofar
Ácido Fosfórico, 85%	Merck
Hidróxido de sódio, PA	Isofar
Ácido clorídrico, PA	Vet
Tris Base	Sigma-Aldrich
Cloreto de potássio, PA	Isofar
Fosfato monossódico 1-Hidrato	Merck
Fosfato dissódico anídrico	Merck

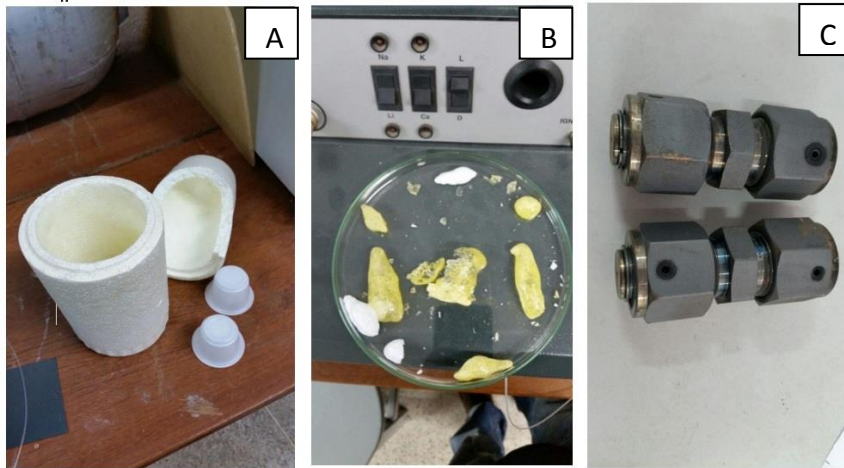
4.2 Equipamentos

Equipamentos	Marca - Modelo
Balança analítica	Kern - 410
Banho ultrassônico	UNIQUE 1400
Forno tubular	EDG - 10P-S
Mufla	Fanem - 315 SE
pHmetro	Metrohm - 827
Potenciostato/galvanostato	Autolab – 302N
Secador de cabelo	Ultra Sc-15 850w
Microscópio eletrônico de varredura	HitaQT TM3030
Espectrofotômetro dispersivo	Horiba Jobin-Yvon T64000
Espectrofotômetro	Bruker D8 Advance.

4.3 Síntese das esferas (EC)

A síntese das EC foi realizada sob pressão autógena utilizando reatores Swagelok de 4 cm³ e como material precursor resíduos de copos plásticos de poliestireno e de porta cerveja de isopor, fontes de poliestireno. Após pesagem, foram colocados separadamente nos reatores, sob atmosfera de gás argônio, e colocados em um forno tubular, programado com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/minuto, e aquecidos durante 2 horas, sob uma temperatura de 700 °C. Após resfriamento, os materiais carbonáceos resultantes foram retirados e tratados com acetona, para remoção de impurezas.

Figura 2: (a) Copos plásticos descartáveis e isopor para cerveja utilizados como matérias primas; (b) Matérias primas obtidas após dissoluções em acetona; (c) Reatores Swagelok (volume interno de ~4 cm³).

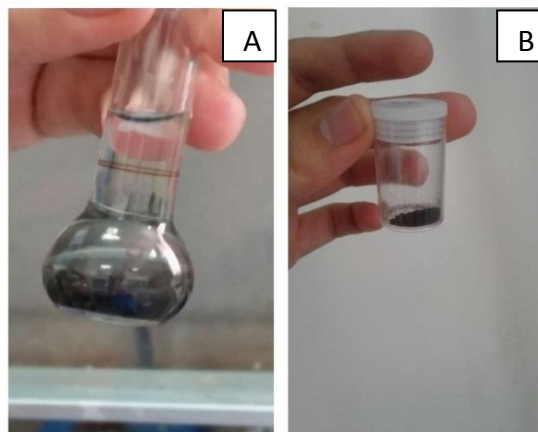


Após resfriamento, os reatores foram abertos e os materiais carbonáceos resultantes foram retirados e tratados com acetona, para remoção de impurezas (Figura 4a). Após a evaporação do solvente e secagem, as amostras obtidas (Figura 4b) foram pesadas e armazenadas.

Figura 3: Forno tubular com os reatores Swagelok.



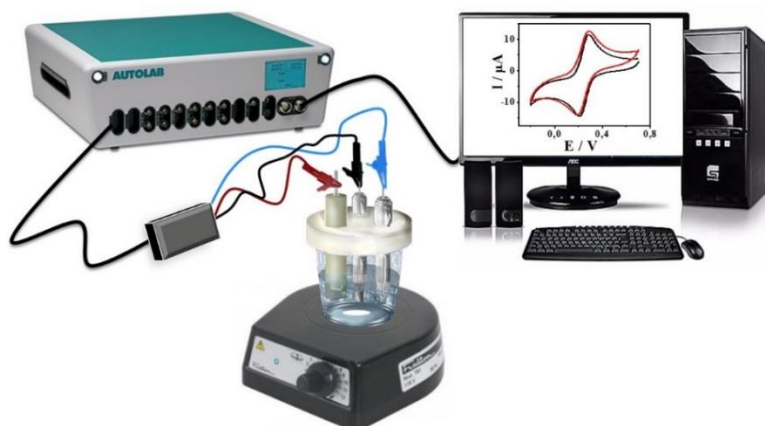
Figura 4: (a) Material obtido em acetona; (b) Amostra de EC sintetizada.



4.4 Célula eletroquímica e eletrodos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica contendo 3 eletrodos (Figura 5), sendo um eletrodo de trabalho de carbono vítreo (CV, do inglês glassy carbon), com uma área geométrica de $\sim 0,2 \text{ cm}^2$, um eletrodo auxiliar de platina (Pt) e um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

Figura 5: Diagrama da célula eletroquímica, assim com o potenciostato Autolab e computador utilizado para a obtenção e tratamento dos dados.



4.5 Pré-tratamento do Eletrodo CV

Antes de cada experimento eletroquímico, o eletrodo CV foi polido sucessivamente com suspensões aquosas de alumina com granulações decrescentes 1, 0,3 e 0,05 μm . Posteriormente, o eletrodo foi sonicado em acetona por 20 minutos, para remoção de partículas de alumina que permaneceram impregnadas sobre a superfície do eletrodo.

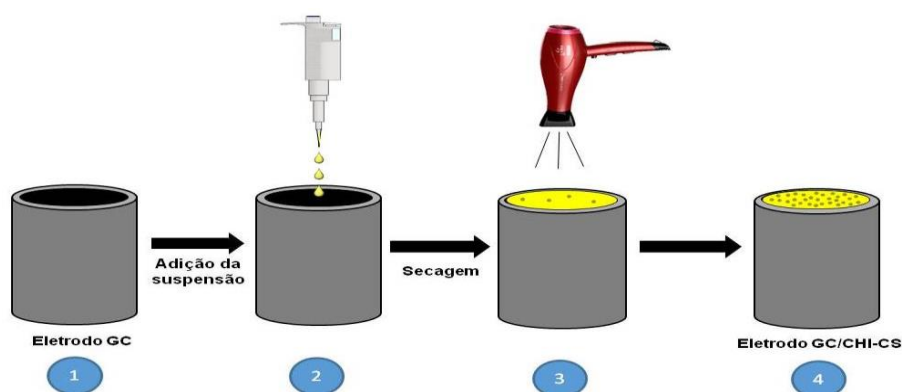
4.6 Modificações do eletrodo CV com EC

As modificações do eletrodo CV foram realizadas por meio da deposição de filmes poliméricos condutores finos contendo EC sobre a superfície do eletrodo. Para isso, inicialmente, 7 μL de uma suspensão de EC em 1-metil-2-piridona foram colocados sobre a superfície do eletrodo CV, seguido da adição de 2 μL de uma solução comercial de Nafion[®], e posterior secagem, durante aproximadamente 40 minutos, com um fluxo de ar quente produzido por um secador de cabelo, para a

formação da membrana de Nafion[®] [2,3] contendo EC, ou seja, do eletrodo modificado CV/Nafion[®]-EC.

Em razão das medidas eletroquímicas realizadas com o eletrodo CV/Nafion[®]-EC para a detecção do analito bisfenol A não terem apresentado bons resultados, o eletrodo CV passou a ser modificado com filmes de quitosana (QT) [4-6]. Especificamente, 500 µL de uma suspensão de EC foram misturados com 500 µL de uma solução 500 mg/mL de QT dissolvida em ácido acético 1 % (v/v), com posterior adição de 9 µL da mistura sobre a superfície do eletrodo CV para a modificação e formação do filme polimérico condutor, de acordo com as etapas ilustradas na Figura 6.

Figura 6: Diagrama esquemático das etapas do processo de modificação do eletrodo CV com filme polimérico condutor de QT e EC.



4.7 Caracterização

As micrografias das EC foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura Hitachi modelo TM3030, os espectros Raman em um espectrofotômetro dispersivo Horiba Jobin-Yvon modelo T64000 e os espectros de raios-X em um espectrofotômetro Bruker modelo D8 Advance.

4.8 Soluções

As soluções-tampão Britton-Robinson (tampão BR) de diferentes pH foram preparadas a partir de uma solução tampão BR $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo os ácidos acético, bórico e fosfórico $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ e o pH final foi ajustado com a adição de NaOH $0,2 \text{ mol L}^{-1}$.

A solução tampão Tris-HCl pH 8 foi preparada a partir da adição de 50 mL solução $0,1 \text{ M}$ de Tris com 42 mL de solução $0,1 \text{ M}$ de HCl.

A solução tampão Borato foi preparada a partir da adição de 0,6 g de ácido bórico e 0,74 g de cloreto de potássio em 50 mL de água e 4 mL de hidróxido de sódio $0,1 \text{ M}$.

4.9 Medidas Eletroquímicas

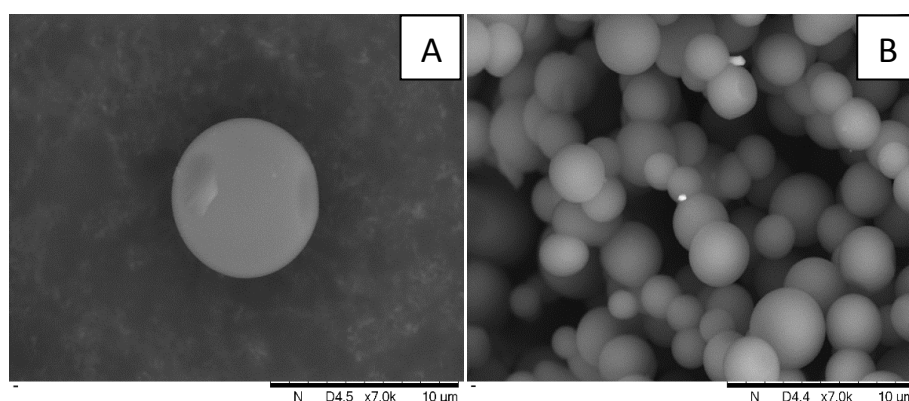
Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas com o auxílio de um potenciostato/galvanostato metrohm autolab PGSTAT302N interfaciado a um microcomputador e gerenciado pelo software GPES 4.9, para aquisição e tratamento dos dados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização do material

A morfologia das esferas de carbono foi investigada com imagens MEV (Figura 7). As EC apresentaram forma esférica e superfícies lisas típicas [34,37], com tamanho médio calculado de $\sim 2,6 \mu\text{m}$, sendo estes resultados consistente com dados reportados na literatura [34]. Certa agregação entre as partículas pode ser observada, provavelmente devido a saturação do grau de acumulação das esferas [37].

Figura 7: (a) Micrografia das esferas de carbono e (b) micrografia de uma esfera de carbono.



A Figura 8b, mostra a presença de dois picos de difração localizados em 24.33° e 43.20° e atribuídos aos planos gráficos (0 0 2) e (1 0 0), respectivamente. O alargamento destes dois picos indica, além de uma baixa grafitação, a presença de carbono amorfo (a-C), que trata-se de uma forma do carbono bastante comum de ser identificada nestes tipos de síntese e configura-se como o carbono sem qualquer estrutura cristalina, podendo ser encontrada também na forma a-C:H hidrogenada [42,44] Os espectros Raman (Figura 8b) mostraram a presença de bandas em 1341 e 1598 cm^{-1} , correspondentes as bandas D e G, respectivamente, atribuídas aos defeitos e comportamentos induzidos de desordem, e presença de planos gráficos [48]. A razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) foi calculada como sendo ~ 0.851 , indicando um baixo grau de grafitação das esferas de carbono e a presença de significantes quantidades de carbono desordenado [34].

5.2 Comportamentos voltamétricos do eletrodo CV na ausência e na presença de bisfenol A

O voltamograma cíclico do eletrodo CV registrado em uma solução tampão fosfato (pH 7) não apresentou pico voltamétrico tanto na varredura anódica quanto na varredura catódica de potenciais (Figura 8, linha preta), apenas correntes capacitivas (correntes não-faradaicas), estando de acordo com o que já há relatado a respeito do eletrodo CV nestas condições. Após a adição do BFA no eletrólito, um pico de oxidação foi registrado em aproximadamente 0.60 V (Figura 7, linha vermelha). Este pico, de acordo com a literatura [40,41] pode ser atribuído ao processo de oxidação do BFA representado na Figura 9.

Figura 8: (a) Espectro DRX e (b) Espectro Raman das esferas de carbono

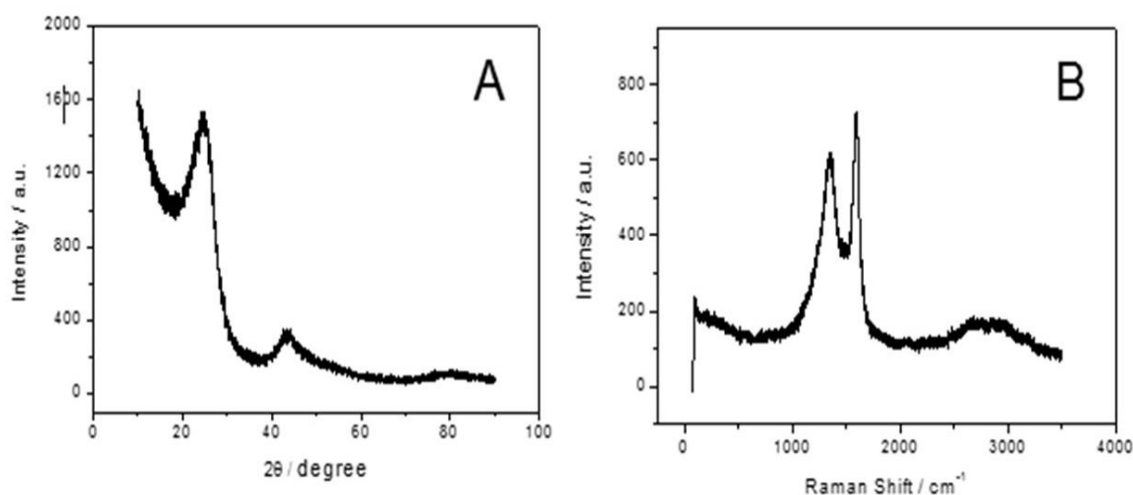
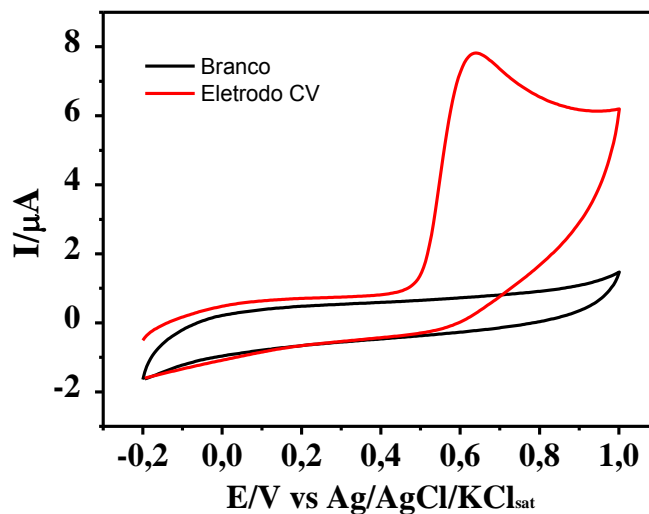


Figura 9. Voltamogramas cíclicos do eletrodo CV registrados em uma solução tampão fosfato (pH 7) na ausência (linha preta) e na presença de $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ de BFA (linha vermelha). $v=100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente

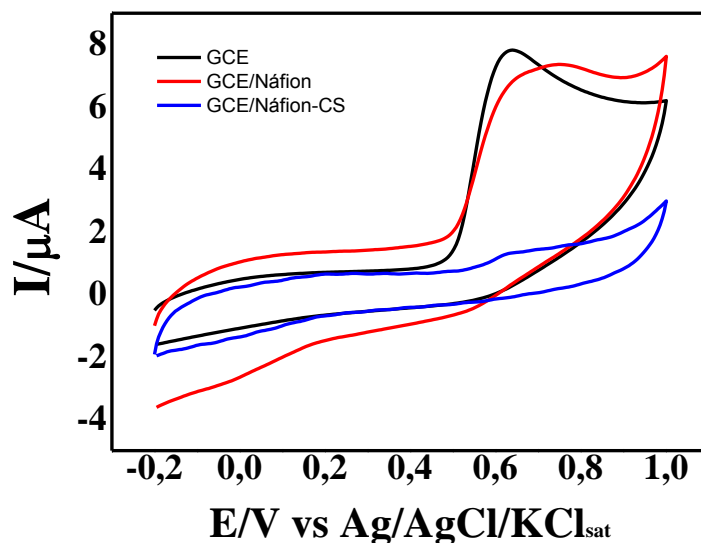


5.3 Comportamentos voltamétricos dos eletrodos CV, CV/Nafion[®], CV/Nafion[®], CV/Nafion[®]-MWCNT e CV/Nafion[®]-EC na presença de bisfenol A

Após modificação do eletrodo CV com um filme de Nafion[®], alterações foram observadas no perfil voltamétrico do pico de oxidação do BFA (Figura 10, linha azul). Observa-se um aumento significativo nas correntes capacitivas e características de controle difusional no processo de oxidação do BFA, devido a presença do Nafion[®], um polímero de matriz perfluorcarbônica contendo grupos sulfônicos, com condutividade dependente da permuta (difusional) de cátions com o eletrólito [41].

Uma comparação entre o perfil voltamétrico das EC foi realizado utilizando membranas de Nafion[®] para ancoramento das partículas modificadoras na superfície do eletrodo CV. Os resultados obtidos revelaram que a incorporação das EC sobre o eletrodo CV produziu resultados adversos, havendo uma baixa redução da corrente de oxidação do BFA para apenas o Nafion[®] (Figura 10) e uma diminuição ainda mais acentuada para as EC, (Figura 9, linha preta), muito provavelmente devido ao encapsulamento das partículas das EC pelo Nafion[®].

Figura 10: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos CV (linha preta), CV/Nafion[®] (linha vermelha) e CV/Nafion[®]-EC (azul) registrados em solução tampão fosfato (pH 7) contendo 0.1mmol L⁻¹ de BFA. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, temperatura ambiente.



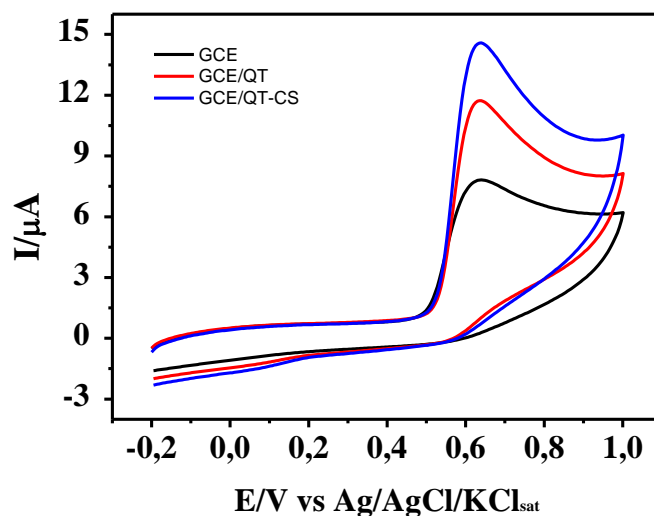
5.4 Comportamentos voltamétricos dos eletrodos CV, CV/QT, CV/QT-MWCNT e CV/QT-EC na presença de bisfenol A

Uma vez que a utilização da membrana condutora de Nafion® para o ancoramento de EC na superfície do eletrodo CV não resultou em um melhor desempenho do eletrodo modificado para a detecção (oxidação) do BFA, novos experimentos foram realizados com quitosana como fixante, um polímero linear catiônico composto por N-glucosamina e N-acetilglucosamina [47].

Ela exibe um excelente capacidade de formação de filme, boa adesão, biocompatibilidade, e alta resistência mecânica. Conseqüentemente, diversos trabalhos vem aderindo a sua utilização [27,43].

Neste trabalho, o eletrodo CV foi modificado com a deposição de 9 μL da solução modificadora contendo 6 mg mL^{-1} de EC e 10 mg mL^{-1} de QT em solução $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ 1% (v/v). A adição apenas da QT sobre o eletrodo CV também foi estudada. Os voltamogramas cíclicos registrados mostraram um aumento significativo na corrente de oxidação de BFA após modificação do eletrodo CV com o sistema QT-EC (Figura 11, linha preta).

Figura 11: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos CV (linha preta), CV/QT (linha vermelha) e CV/QT-EC (linha azul) registrados em solução tampão fosfato (pH 7) contendo 0,1 mmol L^{-1} de BFA. $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$, temperatura ambiente.

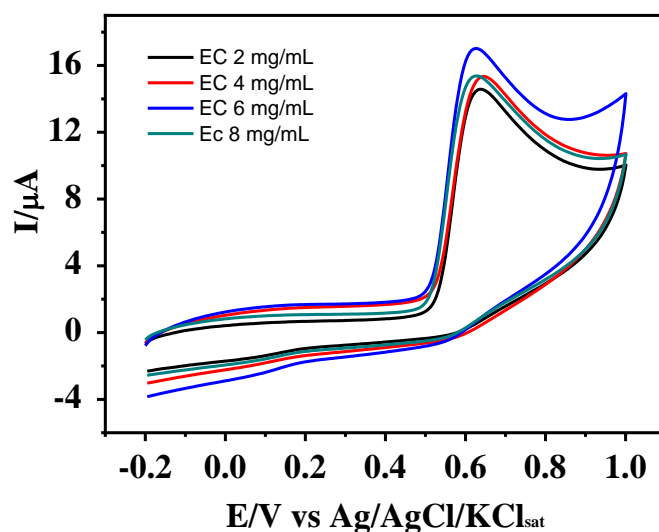


De forma semelhante, a modificação do eletrodo CV com o sistema QT apenas produziu um perfil voltamétrico (Figura 11, linha vermelha) produziu um aumento da corrente para a detecção do BFA, porém inferior à anterior obtida para o eletrodo CV/QT-EC. Assim sendo o eletrodo CV/QT-EC apresentou um melhor perfil voltamétrico para a oxidação de BFA nas condições estudadas e os demais experimentos foram realizados utilizando este sensor modificado.

5.5 Dependências da corrente de oxidação de BFA com as concentrações de EC e de QT na modificação do eletrodo CV

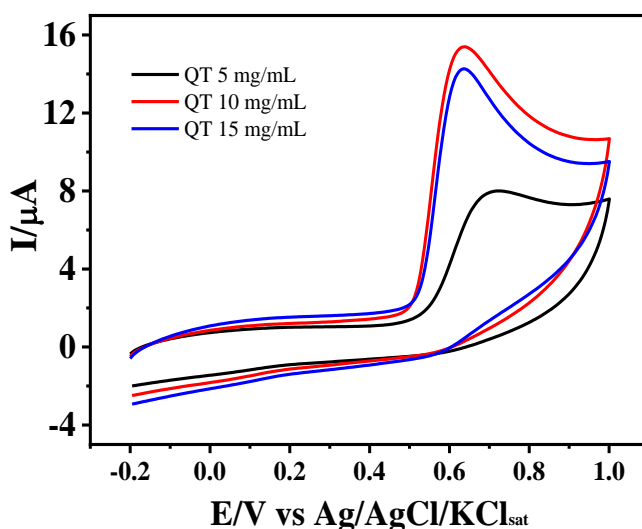
Uma vez definido o polímero de QT como o elemento ancorador, avaliou-se a dependência da corrente de oxidação do analito com o conteúdo de EC no eletrodo CV/QT-EC variando-se a entre 2 a 8 mg mL⁻¹ a concentração de EC e mantendo-se constante em 10 mg mL⁻¹ a concentração de QT na solução C₂H₅COOH 1% (v/v). Os voltamogramas cíclicos registrados (Figura 12) mostraram um aumento da corrente do pico de oxidação do BFA quando a concentração de EC na solução modificadora foi aumentada de 2 até 6 mg mL⁻¹, seguido de uma diminuição quando a concentração foi aumentada para 8 mg/mL.

Figura 12: Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão fosfato (pH 7) contendo 0.1mmol L⁻¹ de BFA sobre o eletrodo CV modificado a partir de soluções modificadoras de C₂H₅COOH 1% (v/v) contendo concentrações de EC variando de 2 a 8 mg mL⁻¹ e de QT mantida constante em 10 mg mL⁻¹. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.



Em seguida, a dependência da corrente de oxidação do analito BFA com a concentração de QT na solução modificadora foi estimada variando-se a concentração de QT entre 5 e 15 mg mL⁻¹ e mantendo-se constante a de EC em 6 mg mL⁻¹ na solução C₂H₅COOH 1% (v/v).

Figura 13: Voltamogramas cíclicos registrados em solução tampão fosfato (pH 7) na presença de solução 0.1mmol L⁻¹ de BFA sobre o eletrodo CV modificado a partir de soluções modificadoras de C₂H₅COOH 1% (v/v) contendo concentrações de QT variando de 5 a 15 mg mL⁻¹ e de EC mantida constante em 6 mg mL⁻¹. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.



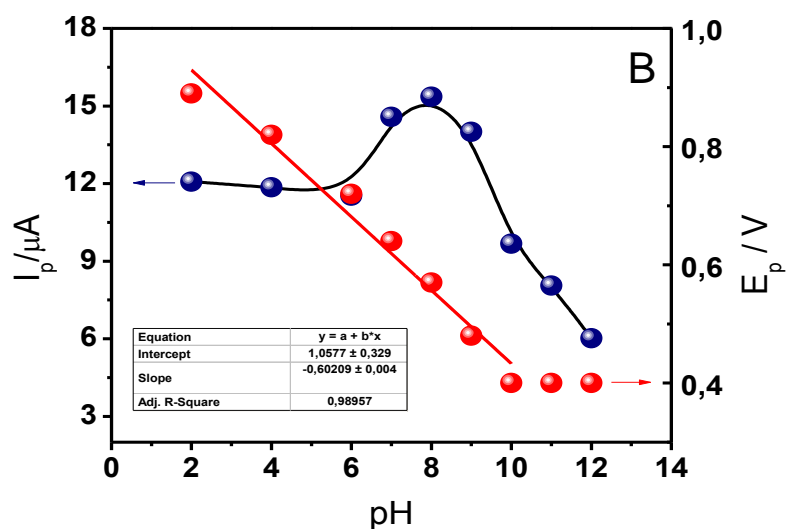
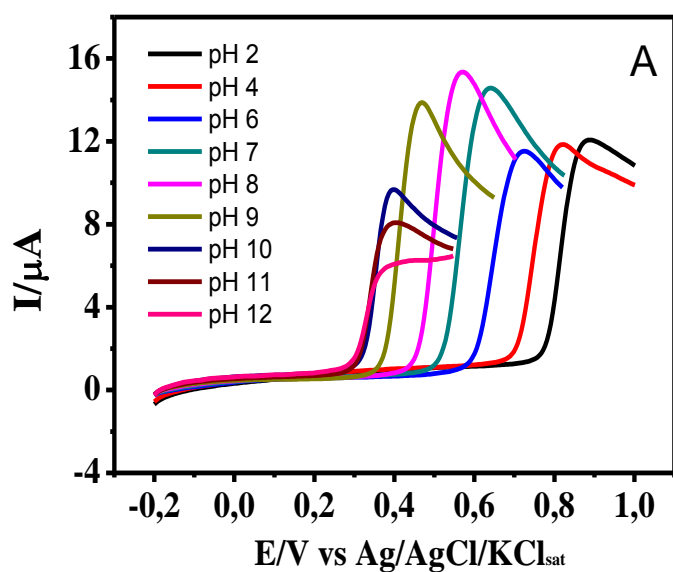
Os voltamogramas cíclicos registrados (Figura 13) mostraram um aumento da corrente do pico de oxidação do BFA quando a concentração de QT na concentração modificadora foi aumentada de 5 a 10 mg mL⁻¹, seguido de uma diminuição quando a concentração foi aumentada para 15 mg/mL, muito provavelmente decorrente da maior espessura do filme formado sobre a superfície do eletrodo CV, com diminuição na sua condutividade e conseqüente maior resistência para transferência de elétrons [43].

Os resultados acima apresentados permitiram estabelecer como sendo de 6 mg mL⁻¹ e de 10 mg mL⁻¹ as concentrações de EC e de QT, respectivamente, na solução C₂H₅COOH 1% (v/v) como condições adequadas para a preparação de um eletrodo CV/QT-EC eficiente com vistas ao desenvolvimento de um sensor eletroquímico para a detecção do analito BFA em soluções aquosas.

5.6 Influência do pH na oxidação de BFA sobre o eletrodo CV/QT-EC

Uma vez definida as melhores condições para a construção do eletrodo de trabalho CV/QT-EC, a influência do pH do eletrólito foi analisada por voltametria cíclica em soluções tampão Britton-Robinson em uma faixa de pH 2-12. Os resultados obtidos (Figura 14) mostraram um deslocamento de ~60 mV/pH para o potencial de pico de oxidação do BFA, indicando um processo de oxidação envolvendo um mesmo número de prótons e elétrons [40,47]. Além disso, a corrente do pico de oxidação apresentou um acréscimo com o aumento do pH, atingindo magnitude máxima em solução de pH 8, e decaindo em soluções com valores de pH superiores. (Figura 13), o que está de acordo com outros trabalhos na literatura para a detecção do BFA em diferentes valores de pH em condições semelhantes [27,38,40]. Assim sendo, o pH 8 foi definido como sendo o mais adequado para ser utilizado nas análises subsequentes.

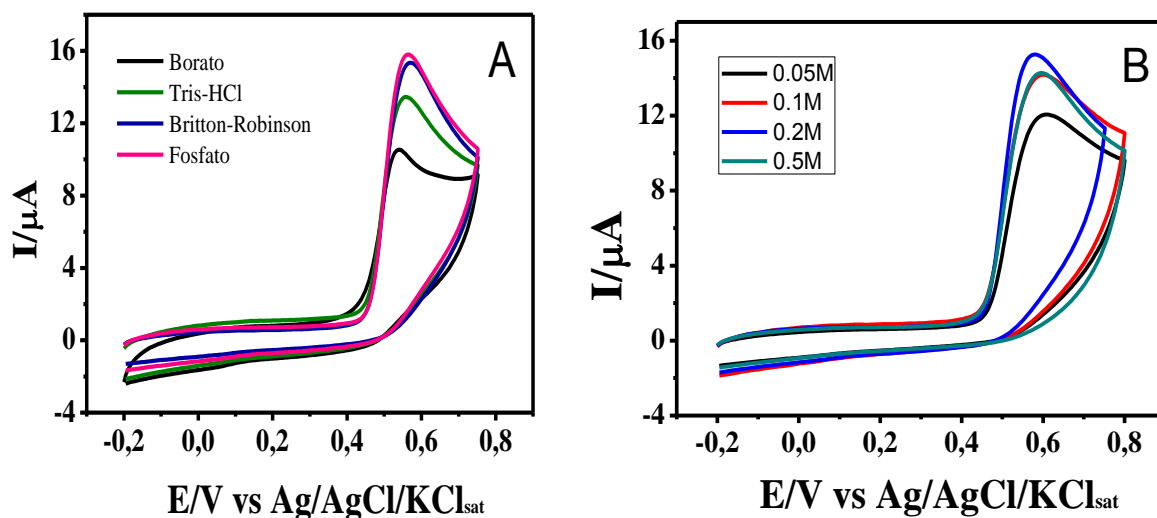
Figura 14: (a) Voltamogramas de varredura linear registrados sobre o eletrodo CV/QT-EC em soluções tampão Britton-Robinson com pH na faixa de pH 2 a 12, contendo 0.1mmol L⁻¹ de BFA. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. (b) Dependências do potencial e da corrente de pico da oxidação de BFA sobre o eletrodo CV/QT-EC em função do pH.



5.7 Determinação do eletrólito de suporte e força iônica

Sendo um fator importante na determinação eletroquímica do BFA sobre eletrodos modificados [44], diferentes eletrólitos de suporte a 0,1 M e pH 8 foram testados por voltametria cíclica utilizando o eletrodo CV/QT-EC. Através da Figura 15a é possível observar que uma maior corrente e menor potencial do pico de oxidação foram obtidos quando o tampão fosfato foi utilizado, o que está de conformidade com o relatado na literatura para estas condições [44-46].

Figura 15: (a) Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes tampões 0.1 M com o valor fixo de pH 8 e (b) Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes forças iônicas para o tampão fosfato pH 8. Experimentos feitos na presença de solução 0.1mmol L⁻¹ de BFA sobre o eletrodo CV/QT-EC. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente.

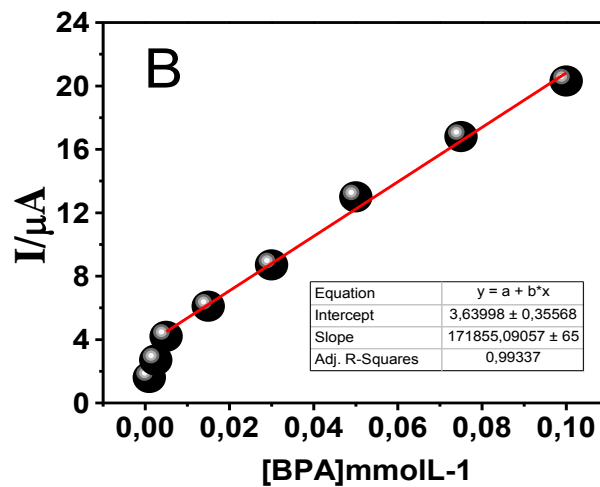
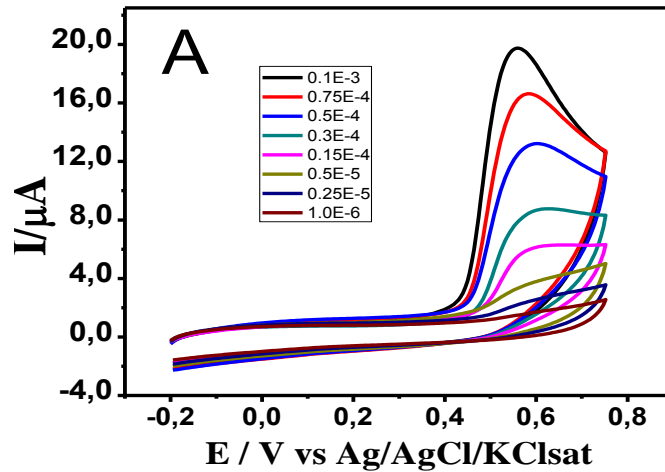


Após o tampão fosfato ser determinado como o eletrólito de suporte mais adequado, a influência da força iônica do tampão foi avaliada na faixa de 0.05 a 0.5 M por voltametria cíclica. Os resultados obtidos (Figura 14B) revelaram um aumento da corrente e diminuição do potencial do pico de oxidação quando a força iônica variou de 0.05 a 0.2M e um comportamento inverso quando a solução tampão 0.5M foi utilizada. Deste modo, o tampão fosfato 0.2 M em pH 8 foi selecionado como eletrólito mais adequado e utilizado nas análises subsequentes.

5.8 Curva Analítica

O desempenho analítico do eletrodo CV/QT-EC como sensor eletroquímico para a determinação de BFA foi investigado inicialmente por voltametria cíclica nas condições otimizadas: tampão fosfato pH 8, 0.2M dentro de uma faixa de concentração de 0.1 mM a 5 μM (Figura 16a). A partir da linearidade obtida entre o sinal de corrente e a concentração do analito obteve-se a equação da reta $y = 171855,09057 + b \times \{[\text{BFA}]/(\text{mmolL}^{-1})\}$ e um coeficiente de correlação $R^2 = 0.9933$.

Figura 16: (a) Voltamogramas cíclicos registrados em diferentes concentrações de BFA em solução fosfato pH 8 utilizando o eletrodo CV/QT-EC. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. (b) Curva de calibração do sensor eletroquímico obtida por pulso diferencial na detecção do analito BFA sobre o eletrodo CV/QT-EC.



Comparar 0,1 vc e pulso

Com base nestes resultados, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados a partir das relações:

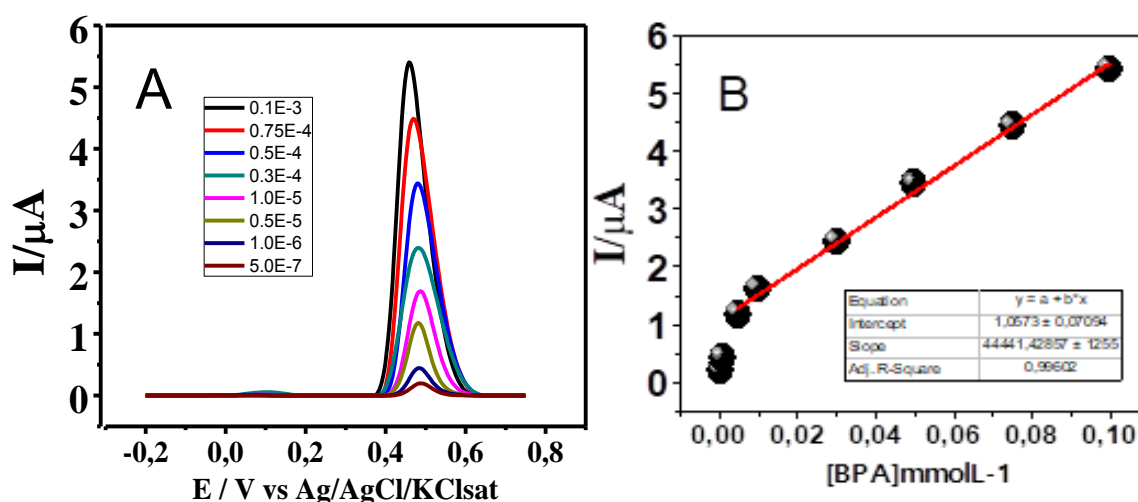
$$LD = \frac{3 \times \text{Desvio padrão do branco}}{a} \quad (1)$$

$$LQ = \frac{10 \times \text{Desvio padrão do branco}}{a} \quad (2)$$

e obtendo-se os valores de $1.6 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $5.0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente. O valor do limite de detecção obtido é menor que o anteriormente relatado na literatura em uma faixa linear semelhante [41], demonstrando que o sensor apresenta boa sensibilidade para a detecção de BFA em soluções aquosas nas condições estudadas.

Posteriormente, um comparativo foi realizado utilizando pulso diferencial para a obtenção da curva analítica nas mesmas condições utilizadas anteriormente, na faixa de 0.1 mM a $5 \mu\text{M}$ (Figura 17A). A partir da linearidade obtida entre o sinal de corrente e a concentração do analito (Figura 16B) obteve-se a equação da reta $y = 44441,42857 + b \times \{[\text{BFA}]/(\text{mmolL}^{-1})\}$ com um coeficiente de correlação $R^2 = 0.9960$, valor este superior ao obtido utilizando voltametria cíclica, demonstrando maior linearidade. A partir destes dados, os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) foram calculados como sendo $1.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $4.0 \mu\text{molL}^{-1}$, respectivamente, valores pouco menores que os obtidos por voltametria cíclica para a mesma faixa de linearidade

Figura 17: (a) Voltamogramas de pulso diferencial registrados em diferentes concentrações de BFA em solução fosfato pH 8 utilizando o eletrodo CV/QT-EC. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, temperatura ambiente. (b) Curva de calibração do sensor eletroquímico obtida por pulso diferencial na detecção do analito BFA sobre o eletrodo CV/QT-EC.



6. CONCLUSÃO

Os resultados obtidos demonstraram ser possível a obtenção de esferas de carbono por meio da conversão sob pressão autógena de resíduos urbanos e que sua utilização na modificação do eletrodo de carbono vítreo (CV) para detecção de bisfenol A (BFA) em soluções aquosas apresentou propriedades desejáveis, como baixo custo, simplicidade e sensibilidade. Para o ancoramento da modificação na superfície do eletrodo CV, a membrana de quitosana (QT) mostrou-se mais eficiente que a de Nafion[®]. Assim sendo, para a execução deste trabalho, um eletrodo CV modificado com o sistema QT-EC foi utilizado. Sob condições analíticas otimizadas em soluções tampão fosfato 0,2 mol/L (pH 8), não somente a técnica de voltametria cíclica (VC) mostrou-se adequada, com limites de detecção (LD) de $\sim 1.6 \mu\text{mol L}^{-1}$ e de quantificação (LQ) de $\sim 5.0 \mu\text{mol L}^{-1}$, como também a técnica de voltametria de pulso diferencial com LD e LQ de $\sim 1.2 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $\sim 4.0 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

7. REFERÊNCIAS

1. CAI, Y.; JIANG, G.; LIU, J.; ZHOU, Q. Multiwalled carbon nanotubes as a solid-phase extraction adsorbent for the determination of bisphenol A, 4-*n*-nonylphenol and 4-*tert*-octylphenol. **Analytical Chemistry**, vol. 75, n. 10, p. 2517-521, 2003.
2. STAPLES, C.A.; DORN, P.B.; KLKA, G.M.; O'BLOCK, S.T.; HARRIS, L.R. A review of the environmental fate, effects, and exposures of bisphenol A. **Chemosphere**, vol. 36, n. 10, p. 2149-2173, 1998.
3. DODDS E.C.; LAWSON, W. Synthetic estrogenic agents without the phenanthrene nucleus. **Nature**, vol. 137, p. 996, 1936.
4. VANDENBERG L.N.; HAUSER R.; MARCUS M.; OLEA N.; WELSHONS W.V. Human exposure to bisphenol A (BFA). **Reproductive Toxicology**, vol. 24, n. 2, p. 139 –177, 2007.
5. UPSON, K.; SATHAYANARAYANA, S.; ROOS, A.; KOCH, H.; SCHOLLES, D.; HOLT, V. A population-based case –control study of urinary bisphenol A concentrations and risk of endometriosis. **Human reproduction**, vol. 29, n. 11, pp. 2457–2464, 2014.
6. PEREIRA, G. F; ANDRADE, L.S.; ROCHA-FILHO, R.C.; BOCQT, N.; BIAGGIO, S.R. Electrochemical determination of bisphenol A using a boron-doped diamond electrode. **Eltrochimica Acta**, vol. 82, n. SI, p. 3-8, 2012. (5)
7. FAN, H.; LI, Y.; WU, D.; MA, H.; MAO, K.; FAN, D.; DU, B.; LI, H.; WEI, Q. Eltrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets. **Analytica chimica Acta**, vol. 711, p. 24-28, 2012.
8. BESERRA, M. R.; SQTAVINI, J. A.; RODRIGUES, W. C.; PEREIRA, C. S. S. O Bisfenol A: Sua utilização e a atual polêmica em relação aos possíveis danos à Saúde Humana. *Revista Eletrônica TCEN*, v. 5, n. 1, p. 37-46, 2012.
9. VANDERBERG, L. N.; MAFFINI, M. L.; SONNENSCHNEIN, C.; RUBIN, B. S.; SOTO, A. M. Bisphenol-A and the great divide: a review of controversies in the field of endocrine disruption. **Endocrine Society**, v. 1, p. 75-95, 2009.

10. ASHFAQ, M.; SUN, Q.; ZHANG, H.; LI, Y.; WANG, Y.; LI, M.; LIA, X.; YU, C. Occurrence and fate of bisphenol A transformation products, bisphenol A monomethyl ether and bisphenol A dimethyl ether, in wastewater treatment plants and surface water. **Journal of Hazardous Materials**, vol. 357, p. 401-407, 2018.
11. CHANG, B. V.; LIU, J. H.; LIAO, C. S. Aerobic degradation of bisphenol-A and its derivatives in river sediment. **Environment Thnology**, v. 35, p. 416-424, 2014.
12. CUNHA, S. C.; ALVES, R. N.; FERNANDES, J. O.; CASAL, S.; MARQUES, A. First approach to assess the bioaccessibility of bisphenol A in canned seafood. **Food Chemistry**, v. 232, p. 501-507, 2017.
13. GHISELLI, G.; JARDIM W.F. (2007). Interferentes endócrinos no ambiente. Campinas-SP. **Química Nova**, v.30, n. 3, p. 695-706, 2007.
14. GHISELLI, Gislaine and JARDIM, Wilson F.. Interferentes endócrinos no ambiente. **Quím. Nova** [online]. 2007, vol.30, n.3 p.695-706. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000300032&lng=en&nrm=iso>. Acessado: 19 de novembro de 2018.
15. FAN, H.; LI, Y.; WU, D.; MA, H.; MAO, K.; FAN, D.; DU, B.; LI, H.; WEI, Q. Electrochemical bisphenol A sensor based on N-doped graphene sheets. **Analytica chimica Acta**, vol. 711, p. 24-28, 2012
16. SATHYANARAYANA, S.; BRAUN, J. M.; YOLTON, K.; LIDDY, S.; LANPHEAR, B. P. Case report: high prenatal bisphenol A exposure and infant neonatal neurobehavior. **Environment Health Perspection**, v. 118, n. 8, p. 1170-1175, 2011.
17. RAJASÄRKKÄ, J.; VIRTÄ, M. Characterization of a bisphenol A specific yeast bioreporter utilizing the bisphenol A-targeted receptor. **Analytical Chemistry**, v. 85, n. 21, p. 10067-10074, 2013.
18. MILEVA, G.; BAKER, S. L.; KONKLE, A. T. M.; BIELAJEW, C. Bisphenol-A: Epigenetic reprogramming and effects on reproduction and behavior. **International Journal Environmental Research and Public Health**, v. 11, n. 7, p. 7537-7561, 2014.

19. CABATON, N. J., et al. Effects of low doses of bisphenol A on the metabolome of perinatally exposed CD-1 mice. **Environmental Health Perspectives**, v. 121, n. 5, p. 586-593, 2013.
20. BRASIL. Resolução nº 41, de 16 de Setembro de 2011 dispõe sobre a proibição de bisfenol A em mamadeiras destinadas a alimentação de lactantes e dá outras providências. Orgão emissor: ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/alimentos/embalagens/bisfenol-a>> Acessado: 14 de setembro de 2019
21. WANG, Q.; WANG, Y.; LIU, S.; WANG, L.; GAO, F.; GAO, F.; SUN, W. Voltammetric detection of bisphenol a by a QTosan-graphene composite modified carbon ionic liquid electrode. **Thin Solid Films**, v. 520, n. 13, p. 4459-4464, 2012.
22. WANG, J. Analytical Electrochemistry. 2^a. ed. New Jersey: Wiley-VCH, 2000
23. HUANG, W. Voltammetric determination of bisphenol A using a carbon paste electrode based on the enhancement effect of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB). **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 26, n. 10, p. 1550-1564, 2005.
24. SHEN, R.; ZHANG, W.; YUAN, Y.; HE, G.; CHEN, H. Electrochemical detection of bisphenol A at graphene/melamine nanoparticle-modified glassy carbon electrode. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 45, n. 4, p. 343-352, 2015.
25. LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores Eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.
26. FREIRE, R. S.; PESSOA, C. A.; KUBOTA, L. T. Emprego de monocamadas auto-organizadas no desenvolvimento de sensores eletroquímicos. **Química Nova**, v. 26, n. 3, p. 381-389, 2003.
27. WANG, F.; YANG, J.; WU, K. Mesoporous silica-based electrochemical sensor for sensitive determination of environmental hormone bisphenol A. **Analytica Chimica Acta**, v. 6, n. 1, p. 23-28, 2009.

28. DONG, X.; YANG, Y.; PIAO, Y. Direct Electrochemical Detection of Bisphenol A Using a Highly Conductive Graphite Nanoparticle Film Electrode. **Sensors**, v. 17, 836, 2017.
29. NIETO-MARQUEZ, A.; ROMERO, R.; ROMERO, A. VALVERDE, J. L. Carbon nanospheres: synthesis, physicochemical properties and applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 1664-1672, 2011.
30. TUNCKOL, M.; DURAND, J.; SERP, P. Carbon Nanomaterial-ionic liquid hybrids. **Carbon**, v. 50, n. 12, p. 4303-4334, 2012.
31. GONG X, G.; L.; DAI, H.; LI, X.; ZHANG, S.; LU, S.; LIN, Y.; CHEN, J.; TONGA, Y.; CHEN, G. Electrochemical bisphenol A sensor based on carbon nanohorns. **Analytical Methods**, vol. 5, n. 13, p. 3328-3333, 2013.
32. WANG, A.; WEI, Y.; WAN, C. Study on the electrocatalytic oxidation of Bisphenol A on Au nanoparticles/carbon nanotubes composite modified electrode. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 70, n. 1, p. 67-71, 2015.
33. DESHMUKH, A. A.; MHLANGAN, S. D.; COVILLE, N. J. Carbon spheres. **Materials Science and Engineering**, v. 70, p. 1-28, 2010.
34. JIN, Y. Z. et al. Large-scale synthesis and characterization of carbon spheres prepared by direct pyrolysis of hydrocarbons. **Carbon**, v. 43, p. 1944-1953, 2005.
35. CELZARD, A.; PASC, A.; SCHAEFER, S.; MANDEL, K.; BALLWEG, T.; LI, S.; MEDJAHDI, G.; NICOLAS, V.; FIERR, V. Floating hollow carbon spheres for improved solar evaporation. **Carbon**, v.149, p. 232-247, 2019.
36. POL, V.; POL, J. M. Calderon-Moreno and A. Gedanken, **Carbon**, v.44, p. 3285–3292, 2006
37. FONSA, W. S.; MENG, X.; DENG, D. Trash to Treasure: Transforming Waste Polystyrene Cups into Negative Electrode Materials for Sodium Ion Batteries. **AEC Sustainable Chemistry & Engineering**, p. 2153–2159, 2015.
38. POL, V. G.; THACKERAY, M. M. Spherical carbon particles and carbon nanotubes prepared by autogenic reactions: Evaluation as anodes in lithium electrochemical cells. **Energy & Environmental Science**, v. 4, n. 5, p. 1529-1928, 2011.

39. POL, V. G. Upcycling: Converting waste plastiEC into paramagnetic, conducting, solid, pure carbon microspheres. **Environment Science Thnology**, v. 44, n. 12, p. 4753-4759, 2010.
40. ZHANG, Y.; CHENG, Y.; ZHOU, Y.; LI, B.; GU, W.; SHI, X.; XIAN, Y. Electrochemical sensor for bisphenol A based on magnetic nanoparticles decorated reduced graphene oxide. **Talanta**, p. 211-218, 2013.
41. WANG, A.; WEI, Y.; WANG, C. Study on the Electrocatalytic Oxidation of Bisphenol A on Au nanoparticles/Carbon Nanotubes Composite Modified Electrode. **Journal of Analytical Chemistry**, vol. 70, p. 67-71, 2015.
42. SUN, X.; LI, Y. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. **Angewandte Chemie**, v. 43, p. 597-601, 2004.
43. XU, W.; YUAN, F.; LI, C.; HUANG, W.; WU, X.; YIN, Z.; YANG, W. Acetylene black paste electrode modified with molecularly imprinted polymers/graphene for the determination of bisphenol A. **Journal of Separation Science**, 39 (24), p. 4851-4857, 2016.
44. ZHANG, Y.; WU, L.; LEI, W.; XIA, X.; XIA, M.; HAO, Q. Electrochemical determination of 4-nitrophenol at polycarbazole/N-doped graphene modified glassy carbon electrode. **EltroQTmica Acta**, p. 568-576, 2014.
45. DENG, P.; XU, Z.; KUANG, Y. Eltrochemical determination of bisphenol A in plastic bottled drinking water and canned beverages using a molecularly imprinted chitosan–graphene composite film modified electrode. **Food Chemistry**, p. 490-497, 2014.
46. LI, J.; KUANG, D.; FENG, Y. Voltammetric determination of bisphenol A in food package by a glassy carbon electrode modified with carboxylated multi-walled carbon nanotubes. **MicroQTmica Acta**, p. 379-386, 2011.
47. SILVA, H.S.R.C.; SANTOS, K.S.C.R. dos.; FERREIRA, E. I. Quitosana: Derivados Hidrossolúveis, Aplicações Farmacêuticas e Avanços. **Química Nova**, vol. 29, p. 776-785, 2006.
48. HOLLIDAY, R. GRIGG, G. W. DNA methylation and mutation. **Mutation Research**, v. 285, n. 1, p. 61-67 1993.