



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE BIOCÊNCIAS DE BOTUCATU

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA A
DETECÇÃO DE METAIS PESADOS

MARTIN KÁSSIO LEME DA SILVA

Botucatu-SP, 2019



DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS PARA A DETECÇÃO DE METAIS PESADOS

MARTIN KÁSSIO LEME DA SILVA

Dissertação apresentada ao Instituto de Biociências,
Câmpus de Botucatu, UNESP, para obtenção do título
de Mestre no Programa de Pós-Graduação em
Biotecnologia. Área de concentração: Biotecnologia
Ambiental.

Orientador: Profa. Dra. Ivana Cesarino

Botucatu-SP, 2019



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA SEÇÃO TÉC. AQUIS. TRATAMENTO DA INFORM.
DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO - CÂMPUS DE BOTUCATU - UNESP
BIBLIOTECÁRIA RESPONSÁVEL: ROSANGELA APARECIDA LOBO-CRB 8/7500

Silva, Martin Kassio Leme da.

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos para a
detecção de metais pesados / Martin Kassio Leme da Silva.
- Botucatu, 2019

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista
"Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências de
Botucatu

Orientador: Ivana Cesarino

Capes: 90400003

1. Grafeno. 2. Metais pesados. 3. Nanopartículas. 4.
Antimônio. 5. Eletroquímica.

Palavras-chave: eletroanalítica; grafeno; metais pesados;
nanopartículas de antimônio.



Agradecimentos

Aos meus pais Cláudia e Augusto, e ao meu irmão Matheus pelo apoio, compreensão e carinho durante todas as etapas da minha vida pessoal e profissional.

Ao Leandro pelo companheirismo, ensinamentos e acima de tudo por sua paciência com minhas crises de choro, ansiedade e por sempre ter uma palavra de conforto quando preciso.

À minha orientadora Prof.^a Dra. Ivana Cesarino por toda orientação, amizade, cumplicidade e ensinamentos durante estes 4 anos em que trabalhamos juntos, uma pessoa pela qual tenho um apreço singular.

Ao pessoal do Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia da Unesp de Botucatu. Em especial, a Raquel, Eduardo, Jack, Marcelo e Firmo pela ajuda e companheirismo durante meu mestrado. A Prof.^a Rejane Grotto e Prof. William de Melo, enquanto chefes de departamento pela ajuda e orientações. E ao Prof. Rafael Simões pela colaboração em artigos científicos e trabalhos.

Aos amigos, Monica, Marina, Milena, Barbara, Paulinha e Thamiris pela amizade e apoio durante todos os anos de graduação e de pós-graduação.

Aos atuais e antigos companheiros do LEN, Caruane, Vitória, Larga, Natália, Heloísa, Mariah, Erik, Sarah, Gabi, Clara e Wanderson pela amizade e parceria durante os experimentos.

À UNESP, IBB e LACEM por fornecerem toda a estrutura necessária.

Obrigado!



Excellence must be pursued; it must be wooed with all of one's might and every bit of effort that we have. Each day there is a new encounter, each week is a new challenge. All of the noise and all of the glamour, all of the color, all of the excitement, all of the rings and all of the money. These are the things that linger only in the memory. But the spirit, the will to excel, the will to win, these are the things that endure.

Vince Lombardi

Produção Bibliográfica



- ❖ N.A. Kohori, **M. K. L. Da Silva**, I. Cesarino, *Evaluation of graphene oxide and reduced graphene oxide in the immobilization of laccase enzyme and its application in the determination of dopamine*, **J. Solid State Electrochem.** 22 (2018) 141–148
- ❖ **M.K.L. da Silva**, H.C. Vanzela, L.M. Defavari, I. Cesarino, *Determination of carbamate pesticide in food using a biosensor based on reduced graphene oxide and acetylcholinesterase enzyme*, **Sensors Actuators B Chem.** 277 (2018) 555–561.
- ❖ **M.K.L. Da Silva**, R. Plana Simões, I. Cesarino, *Evaluation of Reduced Graphene Oxide Modified with Antimony and Copper Nanoparticles for Levofloxacin Oxidation*, **Electroanalysis.** 30 (2018) 2066–2076.
- ❖ C.A. Donini, **M.K.L. da Silva**, R.P. Simões, I. Cesarino, *Reduced graphene oxide modified with silver nanoparticles for the electrochemical detection of estrol*, **J. Ele. Chem.** 809 (2018) 67-73.
- ❖ (Submetido) M. K. L da Silva, I. Cesarino, *Stripping analysis of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} using a Sb nanoparticles/reduced graphene oxide electrode for drinking water quality control*, **J. Ele. Chem.**

SUMÁRIO

RESUMO	IV
ABSTRACT	V
LISTA DE FIGURAS	VI
LISTA DE TABELAS	IX
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	X
1. INTRODUÇÃO E CONCEITOS	11
1.1 Toxicidade de metais pesados.....	11
1.2 Cenário atual da poluição por metais pesados	12
1.3 Determinação de metais pesados por técnicas convencionais.....	13
1.4 Determinação de metais pesados por técnicas voltamétricas.....	14
1.4.1 Voltametria de Redissolução Anódica.....	14
1.5 Eletrodos na detecção de metais pesados.....	15
1.5.1 Eletrodo de Carbono Vítreo (GC)	15
1.5.2 Eletrodos Modificados.....	16
1.6 Grafeno	17
1.6.1 Uso de GO e rGO na determinação de metais pesados	20
1.7 Nanopartículas Metálicas.....	21
1.7.1 Nanopartículas de Antimônio	21
1.8 Determinação de metais pesados em água	22
2. OBJETIVOS	25
2.1 Objetivos Específicos.....	25

3. METODOLOGIA.....	26
3.1 Reagentes e Soluções	26
3.2 Equipamentos e Materiais	26
3.3 Síntese do óxido de grafeno reduzido modificado com SbNPs.....	27
3.4 Preparação dos eletrodos de trabalho	27
3.5 Preparação soluções de trabalho	28
3.5.1 Soluções metais pesados.....	28
3.6 Caracterização dos nanocompósitos	28
3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
3.6.2 Caracterização eletroquímica compósito rGO-SbNPs	29
3.6.3 Caracterização por CV e EIS	29
3.7 Análise de metais pesados em água.....	30
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 Caracterização visual, morfológica e eletroquímica dos nanocompósitos.....	30
4.1.1 Características Visuais.....	30
4.1.2 Caracterização morfológica por MEV	31
4.1.3 Caracterização eletroquímica do compósito rGO-SbNPs	32
4.2 Avaliação do desempenho do eletrodo modificado com nanocompósito rGO-SbNPs na determinação dos íons cádmio, chumbo, cobre e mercúrio	36
4.3 Otimização dos parâmetros experimentais.....	38
4.3.1 Otimização da composição do eletrodo na resposta voltamétrica dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} utilizando o eletrodo GC/rGO-SbNPs.....	38
4.3.2 Otimização dos parâmetros da SWASV.....	40

4.3.3	<i>Influência do potencial de acumulação e tempo de pré-concentração</i>	40
4.3.4	<i>Influência do eletrólito de suporte.....</i>	43
4.3.5	<i>Influência do pH</i>	45
4.4	<i>Curvas de Calibração.....</i>	46
4.4.1	<i>Determinação simultânea dos metais Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} e Hg^{2+}</i>	46
4.4.2	<i>Determinação individual dos metais Cd^{2+}, Pb^{2+}, Cu^{2+} e Hg^{2+}</i>	48
4.5	<i>Avaliação da eficiência do eletrodo GC/rGO-SbNPs</i>	50
4.5.1	<i>Estudo de interferentes</i>	50
4.5.2	<i>Análise em amostras de água tratada</i>	51
5.	CONCLUSÕES.....	54
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	55

RESUMO

Este trabalho apresenta, a caracterização e aplicação de um nanocompósito à base de óxido de grafeno reduzido (rGO) modificado com nanopartículas de antimônio (SbNPs) na análise simultânea e individual dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em amostras de água de torneira. O nanocompósito rGO-SbNPs foi sintetizado por um método de redução química utilizando borohidreto de sódio como agente redutor. O trabalho investigou as propriedades eletrônicas do rGO com a combinação sinérgica de SbNPs. Os resultados mostraram que o eletrodo GC/rGO-SbNPs detectou seletivamente os metais pesados (HMs) com alta sensibilidade, considerando os valores máximos permitidos para consumo de água potável no Brasil. Sob condições otimizadas, o eletrodo proposto apresentou um ajuste significativo de correlação linear com as concentrações dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} variando de 0,1 a 4,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. Os limites de detecção para determinação individual desses íons foram: 7,7 (Cd^{2+}), 3,0 (Pb^{2+}), 4,7 (Cu^{2+}) e 9,6 (Hg^{2+}) nmol L^{-1} . Este trabalho revela a viabilidade do nanocompósito rGO-SbNPs na análise de HMs por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV), bem como, uma nova abordagem para análise *in-situ* destes metais.



ABSTRACT

This work presents for the first time the characterization and application of a nanocomposite based on reduced graphene oxide (rGO) modified with antimonium nanoparticles (SbNPs) in the stripping analysis of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} in drinking water samples. The nanocomposite was easily synthesized by a chemical reduction method using sodium borohydride as the reductant agent. The experiments investigated the remarkable rGO electronic properties with the synergistic combination of metallic SbNPs. The results showed that the GC/rGO-SbNPs electrode selectively detected the heavy metal ions (HMs) with high sensitivity, regarding the standards of potable drinking water in Brazil. Under optimal conditions the proposed electrode showed good linear relationship with the concentration of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} ranging from 0.1 to 4.5 $\mu\text{mol L}^{-1}$. The detection limits for individual determination of these ions were: 7,7 (Cd^{2+}), 3,0 (Pb^{2+}), 4,7 (Cu^{2+}) and 9,6 (Hg^{2+}) nmol L^{-1} . This work presents an analysis of the properties of the nanocomposite rGO-SbNPs in the analysis of HMs by square wave anodic voltammetry (SWASV), as well as a new approach for *in situ* analysis of these metals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Etapas da voltametria de redissolução anódica: A) gráfico E vs tempo mostrando o tempo de deposição (t_d) e o tempo de repouso (t_r) e B) voltamogramas de redissolução anódica para cádmio e chumbo. Adaptado de [33].	15
Figura 2 - Distribuição das publicações em Eletroquímica e Eletroanalítica selecionadas na base de dados Science Direct (Elsevier) no período de 1996-2019. Palavras-chave: graphene electrode.	19
Figura 3 - Sistema Eletroanalítico para detecção simultânea de metais pesados.	26
Figura 4 - Eletrodos de trabalho de carbono vítreo (GC)	28
Figura 5 - Solução de GO, rGO e rGO-SbNPs	31
Figura 6- Micrografias MEV para os compósitos GO (A), rGO (B) e rGO-SbNPs (C).	32
Figura 7 - Histograma do tamanho de nanopartículas do nanocompósito rGO-SbNPs.	32
Figura 8 - Voltamogramas obtidos por CV para GC/rGO (linha tracejada) e GC/rGO-SbNPs (linha sólida) em uma solução de $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ com uma velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .	33
Figura 9 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos GC/GO (a), GC/rGO (b), GC/rGO-SbNPs (c) (composição 40%) em uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ PBS}$ (pH 7.0) contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .	34
Figura 10 - Diagramas de Nyquist para os eletrodos a) GC/GO (●), b) GC/rGO (▲) e c) GC/rGO-SbNPs (■) em uma solução $0,2 \text{ mol L}^{-1} \text{ PBS}$ (pH 7.0) contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.	36
Figura 11- Voltamogramas de SWASV para os diferentes eletrodos em $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ KCl}$ pH 3,0 contendo $10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} para os eletrodos GC, GC/GO, GC/rGO, e	

GC/rGO-SbNPs. Parâmetros da SWASV são: potencial de acumulação de -1,0V durante 30 s38

Figura 12 - Efeito da composição do eletrodo GC/rGO-SbNPs modificado com 20, 30, 40 e 50% de SbCl₃ (m/m). Parâmetros de SWASV iguais ao da Figura 8.39

Figura 13 - Influência da concentração do filme de rGO-SbNPs na presença de 10 µmol L⁻¹ dos HMs. Parâmetros experimentais idênticos ao da Figura 12.....40

Figura 14 -Influência do potencial de acumulação na determinação de 20,0 µmol L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺. Parâmetros SWASV: frequência de 80 Hz; amplitude de pulso de 100 mV vs. Ag/AgCl.42

Figura 15 - Influência do tempo de pré-concentração na determinação de 20,0 µmol L⁻¹ of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺43

Figura 16 - Influência do eletrólito de suporte na determinação de 10 µmol L⁻¹ dos HMs em soluções 0.1 mol L⁻¹ (pH 3.0) de a) NaCl, b) KCl, c) PBS e d) tampão acetato. Potencial de acumulação de -1,0V durante 120s, frequência de 80 Hz, amplitude de pulso 100 mV44

Figura 17 - Influência do pH do eletrólito de suporte na determinação de 10 µmol L⁻¹ dos HMs em soluções PBS 0.1 mol L⁻¹ variando-se o pH de 2,0 a 6,0. Parâmetros experimentais da SWASV iguais ao da figura 11.46

Figura 18 - Respostas voltamétricas por SWASV utilizando o eletrodo GC/rGO-SbNPs na determinação simultânea Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ na faixa de concentração de 0.1 a 4.5 µmol L⁻¹ (linha tracejada na ausência dos metais). Parâmetros experimentais da SWASV iguais aos resumidos na Tabela 1.....47

Figura 19 - As respectivas curvas de calibração para Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ correspondentes as respostas voltamétricas da Figura 18.48



- Figura 20 - Curvas de calibração individual para of A) Cd^{2+} , B) Pb^{2+} , C) Cu^{2+} and D) Hg^{2+} sob condições otimizadas. Detalhe: Voltamogramas SWASV para os respectivos HM.49
- Figura 21 - Dependência linear da corrente de pico com concentrações de HM variando de 1,0 - 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em amostra de água tratada. Detalhe: dependência linear da corrente de pico anódica em função da concentração dos metais.52



LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Nanomateriais para a modificação de eletrodos na detecção de metais pesados.....	23
Tabela 2 - Valores máximos permitidos de metais pesados em amostras de água potável.	24
Tabela 3 - Faixa de linearidade, curvas de calibração e LOD na determinação simultânea e individual para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}	50
Tabela 4 – Resultados do estudo de interferentes para os HMs alvo em amostras de água de torneira utilizando a metodologia proposta.	53



LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

BiFE – Eletrodos a base de filmes de bismuto

CV – Voltametria Cíclica

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

GC – Carbono Vítreo

GO – Óxido de Grafeno

I_{pa} – Corrente de Pico Anódico

HMs – Metais Pesados

LOD – Limite de Detecção

rGO – Óxido de Grafeno Reduzido

rGO-SbNPs – Óxido de Grafeno Reduzido Modificado com Nanopartículas de Antimônio

SbFE – Eletrodos a base de filmes de antimônio

SWASV – Voltametria de Redissolução Anódica de Onda-Quadrada

1. INTRODUÇÃO E CONCEITOS

1.1 Toxicidade de metais pesados

Metais pesados (HMs), ou íons metálicos pesados, são compostos considerados essenciais, em pequenas quantidades, para a manutenção das funções biológicas do organismo humano. Entre os mais conhecidos, cobalto, cobre, ferro, manganês e zinco são responsáveis por ter um papel essencial em nossa vida. Entretanto, em níveis elevados podem causar severos danos à saúde humana. Doenças relacionadas ao sistema nervoso central, fígado, rim, pele, ossos e dentes, estão entre os sistemas mais afetados devido à acumulação de tais metais no corpo humano [1]. Em sua maioria são considerados cancerígenos, altamente tóxicos, não biodegradáveis e podem gerar graves problemas a saúde humana, devido à produção de radicais livres [2].

O chumbo como íon metálico pesado (Pb^{2+}), penetra através da barreira proteica do cérebro e estudos recentes comprovam este metal como um fator de risco para o desenvolvimento de Alzheimer e a demência senil. Também leva a doenças neurodegenerativas, diminuição do QI, danos nos rins, diminuição do crescimento ósseo, problemas comportamentais, ataxia, hiperirritabilidade e estupor [3–5]. Resíduos de chumbo já foram detectados em amostras de energéticos comerciais de marcas famosas no mercado [6,7], em mel [8], além de amostras reais de águas residuárias de indústrias de bateria.

Cádmio é considerado o sétimo metal pesado mais tóxico de acordo com os parâmetros estipulados pela Agência para Substâncias Tóxicas e Registro de Doenças. Quando ingerido pode levar a toxicidade renal, hipertensão, perda de peso, fadiga, anemia hipocrômica e microcítica, linfocitose, fibrose pulmonar, aterosclerose, neuropatia periférica, câncer de pulmão, osteomalacia, osteoporose e hiperuricemia [9].

O mercúrio pode afetar com severidade o desenvolvimento neurológico, efeitos no sistema digestivo, sistema imunológico, pulmões, rins, pele e olhos, doença de minamata, acrodinia, aumento da salivação, hipotonia e hipertensão arterial [10,11]. Devido à grande variedade de efeitos adversos à saúde humana, a determinação de mercúrio em cosméticos femininos, principalmente em clareadores para a pele foram estudados [12,13]. Mercúrio também pode ser encontrado em algumas amostras de vinagre comerciais [14].

O cobre pode desenvolver a hipertireoidismo, alergias, anemia, alopecia, artrite, autismo, fibrose cística, diabetes, hemorragia e distúrbios renais [15]. Cobre é considerado carcinógeno por causar danos ao DNA [16]. Íons cobre (Cu^{2+}) podem ser determinados em amostras de vinhos em várias regiões do mundo devido ao processo de fabricação, sendo proveniente do uso de sprays contendo cobre na vinha, contaminação em vinícolas e através da adição de cobre (II) ao vinho para remoção de odores sulfídricos [17].

1.2 Cenário atual da poluição por metais pesados

A poluição ambiental causada por metais pesados é um problema mundial. Segundo uma estimativa da Organização Mundial da Saúde (OMS), cerca de 844 milhões de pessoas não tem acesso à água potável e que 230 milhões de pessoas gastam pelo menos 30 minutos por dia para coletar água potável em outra região, podendo ser água encanada, poços, lençóis freáticos, água da chuva e água engarrafada [18,19]. A inviabilidade de acesso contínuo à água potável em países em desenvolvimento aumenta a probabilidade de doenças relacionadas à água. Aproximadamente 1,6 milhões de pessoas morrem todos os anos de doenças relacionadas à água contaminada, como diarreia, e 90% dessas mortes são crianças menores de 5 anos [20]. A contaminação de água potável por agentes microbianos (por exemplo, bactérias e vírus) representa a maior ameaça à saúde humana.

No entanto, a proliferação de metais pesados em fontes de água potável também é uma preocupação crescente. Alguns metais pesados, mesmo em baixas concentrações na água potável, podem causar efeitos adversos significativos a saúde devido à sua alta toxicidade. Por exemplo, metais pesados, como cádmio, cromo, chumbo e mercúrio, estão associados a diferentes efeitos no sistema nervoso central e nos órgãos internos [21].

Um estudo conduzido por Bawaskar e colaboradores [22] relatou que a exposição a longo prazo à água contaminada com cádmio e chumbo resultou em aumento de casos de disfunção renal e anemia entre a população de uma aldeia da Índia. Também, há relatos que mais de 700.000 pessoas no sul e leste da Ásia foram afetadas por doenças causadas pelo arsênio, com efeitos cardiovasculares e neurológicos e vários tipos de câncer (bexiga, rim) pela ingestão oral crônica de água contaminada com arsênio [23,24].

1.3 Determinação de metais pesados por técnicas convencionais

O desenvolvimento de metodologias analíticas para a detecção de metais pesados tem sido alvo de químicos ambientais e analíticos. Dentre as técnicas mais difundidas podemos citar a Espectroscopia de Absorção Atômica (ASS) [25], Espectrometria de Massas com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-MS) [26], Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (XRF) [27], Análise por Ativação de Nêutrons (INAA) [28] e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma (ICP-OES) [6,29] que são majoritariamente utilizadas para a detecção de metais pesados em amostras complexas. A necessidade de equipamentos de alto custo, treinamento de pessoal qualificado para operação do maquinário e a necessidade de técnicas cromatográficas para especiação de íons metálicos podem elevar o custo financeiro para a realização de tais análises [30].

1.4 Determinação de metais pesados por técnicas voltamétricas

O desenvolvimento de técnicas analíticas de baixo custo, rápidas, simples e que possam ser aplicadas em análise *in situ* é imprescindível, e consequentemente, uma área de pesquisa em contínuo desenvolvimento. Desta forma, técnicas voltamétricas têm grande atenção de pesquisadores para a detecção de micropoluentes, como os metais pesados. Tais técnicas exigem procedimentos simples e pouco equipamento, o que favorece a análise *in situ*. São econômicos do ponto de vista comercial, fácil de manusear e perfeitamente aplicáveis para a pesquisa em campo. A base de todas as técnicas de potencial controlado é a medição da resposta em intensidade de corrente elétrica (Ampère) quando um determinado potencial (Volts) é aplicado. Existe uma grande quantidade de formas de aplicação de potenciais (incluindo uma rampa ou passos de potencial, pulso, uma onda senoidal e várias combinações dos mesmos). O presente capítulo revisa as técnicas que são amplamente utilizadas.

Entre as técnicas mais difundidas para a detecção de íons metálicos pesados, podemos citar a voltametria cíclica (CV), voltametria de onda-quadrada (SWV), voltametria de varredura linear (LSV) e voltametria de pulso diferencial (DPV) [31].

1.4.1 Voltametria de Redissolução Anódica

A Voltametria de Redissolução Anódica (ASV) é comumente utilizada para a detecção de metais pesados. Esta técnica possui duas etapas principais: pré-concentração e dissolução (Figura 1). A etapa de pré-concentração envolve acumular os cátions metálicos na superfície do eletrodo de trabalho e, em seguida, obter um sinal correlacionado por voltametria. Os metais pesados são reduzidos a metais de valência zero quando um potencial negativo é aplicado e, em seguida, são depositados na superfície do eletrodo de trabalho (WE). Após o passo de pré-concentração, o passo

de dissolução é realizado varrendo o potencial do eletrodo na direção anódica para reoxidar os metais de valência zero em cátions [32].

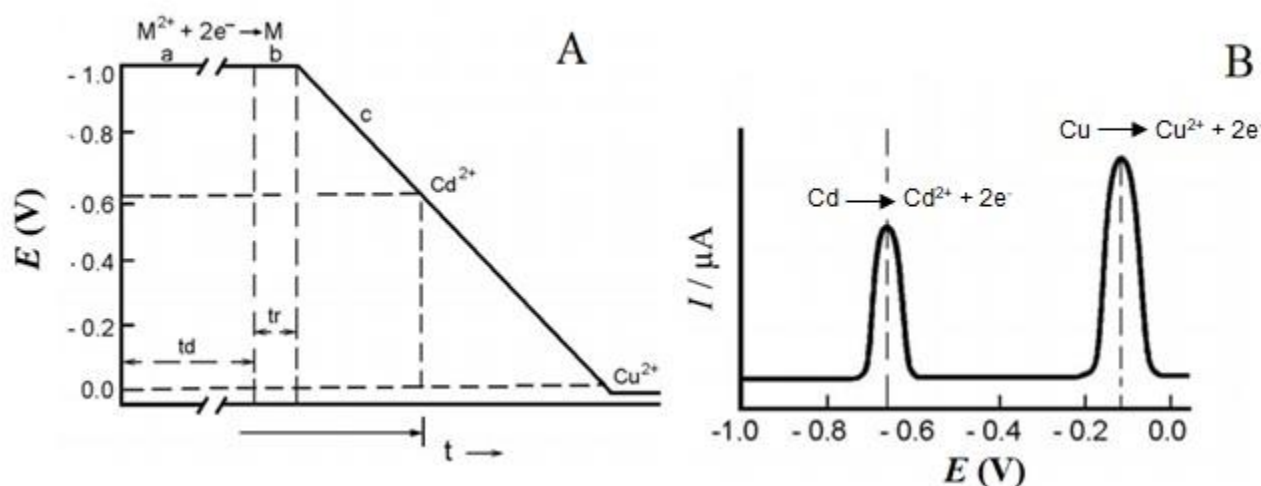


Figura 1 - Etapas da voltametria de redissolução anódica: A) gráfico E vs tempo mostrando o tempo de deposição (t_d) e o tempo de repouso (t_r) e B) voltamogramas de redissolução anódica para cádmio e chumbo. Adaptado de [33].

1.5 Eletrodos na detecção de metais pesados

O desempenho do experimento voltamétrico é fortemente influenciado pelo material do eletrodo de trabalho [34]. O eletrodo de trabalho deve fornecer características de alto sinal-ruído, bem como uma resposta reproduzível. Uma variedade de materiais encontrou aplicação como eletrodos de trabalho para eletroanálise. Os mais populares são aqueles que envolvem mercúrio, carbono ou metais nobres (particularmente platina e ouro).

1.5.1 Eletrodo de Carbono Vítreo (GC)

O eletrodo de carbono vítreo (GC) é extremamente popular em eletroanalítica devido a suas propriedades mecânicas, ampla janela de potencial, inércia química (resistência a solventes), desempenho relativamente reproduzível e baixo custo.

A modificação do eletrodo de trabalho pode aumentar significativamente a sensibilidade para a análise voltamétrica. Essas modificações podem ser obtidas de diferentes maneiras, como a aplicação de outros materiais na superfície do eletrodo.

1.5.2 Eletrodos Modificados

Eletrodos modificados representam uma moderna abordagem para sistemas eletroquímicos. Estes eletrodos se baseiam na deposição de materiais ou compósitos na superfície do eletrodo de trabalho, para modificar as propriedades do material ao comportamento voltamétrico do eletrodo. Essa alteração das superfícies dos eletrodos pode, assim, atender às necessidades de muitos problemas electroanalíticos e pode formar a base para novas aplicações analíticas e diferentes sensores. Essa funcionalização superficial de eletrodos com reagentes moleculares tem outras aplicações, incluindo conversão de energia, síntese eletroquímica e dispositivos microeletrônicos. Algumas vantagens na modificação de eletrodos de trabalho incluem a aceleração de reações de transferência de elétrons, acumulação preferencial ou permeação de membrana seletiva. Tais etapas podem conferir maior seletividade, sensibilidade ou estabilidade em dispositivos eletroquímicos. Essas aplicações e melhorias analíticas são extensivamente investigadas. Muitas outras aplicações importantes, incluindo dispositivos de liberação controlada de drogas, eletrossíntese, células de combustível e proteção contra corrosão, também são citados na literatura [35–38]

1.5.2.1 Eletrodos modificados com materiais a base de carbono

Materiais a base de carbono possuem propriedades físico-químicas únicas, por exemplo, fácil funcionalização/modificação, boa condutividade elétrica, alta reprodutibilidade, e são considerados os materiais mais adequados na detecção eletroquímica de metais pesados [39]. Como exemplo podemos citar as nanofibras de carbono (CNFs), que foram sintetizadas por Robinson e

colaboradores para detecção de Pb^{2+} . Neste trabalho os autores conseguiram detectar o íon metálico na faixa de 48,26 a 482,6 nmol L^{-1} , com um limite de detecção de 1,73 nmol L^{-1} .

Outro material utilizado na modificação de eletrodos de trabalho são os nanotubos de carbono (CNTs). Os CNTs podem geralmente ser divididos em duas categorias: nanotubos de carbono de parede única (SWCNTs) ou nanotubos de carbono de paredes múltiplas (MWCNTs) [40]. Zhu et al. investigaram o material SWCNTs modificado Hg-Bi nanopartículas bimetálicas na detecção simultânea de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} , encontrando limites de detecção de na faixa de 2 $\mu\text{g L}^{-1}$ para os metais analisados [41].

1.6 Grafeno

Os materiais à base de carbono abrangem uma grande variedade de aplicações em eletroanálise. As propriedades físicas desses materiais chamaram a atenção de muitos pesquisadores no campo de sensores para aplicações de monitoramento. O grafeno é um alótropo de carbono 2D, que normalmente forma uma folha de monocamada atômica. Linus Pauling propôs a primeira estrutura do grafeno em 1972, mas somente em 2004, Novoselov e colaboradores apresentaram uma nova abordagem para o grafeno devido às suas interessantes propriedades ópticas, mecânicas, térmicas e eletrônicas [42]. O grafeno geralmente é composto por uma única camada de átomos de carbono com ligações sp^2 . A IUPAC descreve o grafeno como uma camada única de carbono da estrutura do grafite, descrevendo sua natureza por analogia com um hidrocarboneto aromático policíclico de tamanho quase infinito [43]. No entanto, o alto custo de fabricação e a deficiência de produção em larga escala fazem do grafeno um material pouco acessível para aplicação em sensores electroanalíticos. Desta forma, outras formas de grafeno, como óxido de grafeno (GO) e óxido de grafeno reduzido (rGO) são empregadas [44,45].

O óxido de grafeno é outra forma de grafeno, também conhecido como grafeno quimicamente modificado, o qual é preparado pela oxidação e esfoliação do óxido de grafite. Esses processos levam a uma modificação extensiva do plano basal do grafeno. Outra singularidade do GO é o teor de oxigênio, geralmente caracterizado por uma razão C/O menor que 3:1 e tipicamente mais próxima de 2:1 [45]. O GO também pode ser caracterizado como uma única camada monomolecular de grafite com várias funcionalidades contendo oxigênio, tais como grupos epóxido, carbonila, carboxila e hidroxila [44].

A redução do GO forma um novo material conhecido como óxido de grafeno reduzido (rGO). Essa forma reduzida de folhas GO (rGO) é geralmente considerada como um tipo de grafeno quimicamente derivado. O principal objetivo da redução do GO é produzir um material semelhante ao grafeno, com estrutura e propriedades semelhantes à do grafeno puro. Existem vários protocolos para redução de GO, tais como hidrotérmico, químico, micro-ondas e térmico [46]. Os processos de redução de GO para rGO diminuem o teor de oxigênio no material e causam vários defeitos estruturais na superfície da rGO. A relação C/O não é zero como o grafeno original, mas a quantidade reduzida de grupos funcionais baseados em ligações C-O influencia na resposta eletroanalítica de vários alvos analíticos [45,47].

Nos últimos anos, GO e rGO abrangeram diversas aplicações em técnicas eletroanalíticas. Uma análise do crescimento da produção científica utilizando o grafeno como material na modificação de eletrodos é destacada na Figura 2 para as publicações em periódicos indexados em bases de dados consolidadas no período de 1996 a 2019. O grande crescimento observado indica que o grafeno, em suas várias formas, atrai a atenção de pesquisadores por pelo menos duas décadas. Versatilidade, fácil manipulação, modificação e boa estabilidade fazem com que esses materiais ganhem grande atenção no campo da eletroanálise. A modificação de eletrodos de trabalho como carbono vítreo

(GC), diamante dopado com boro (BDD) e eletrodos impressos é a abordagem comum para GO e rGO para aplicações de sensoriamento [48].

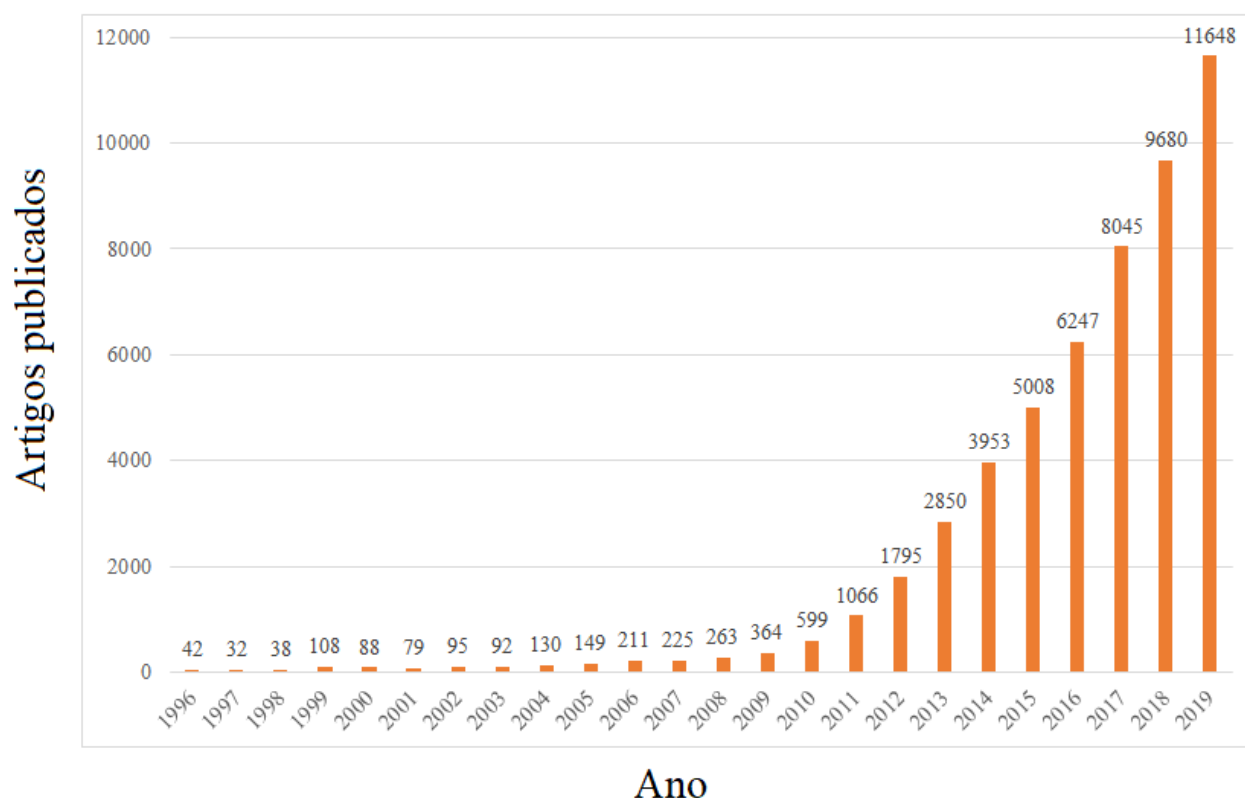


Figura 2 - Distribuição das publicações em Eletroquímica e Eletroanalítica selecionadas na base de dados Science Direct (Elsevier) no período de 1996-2019. Palavras-chave: graphene electrode.

Biossensores enzimáticos, imunossensores e modificação com nanopartículas metálicas para determinação de contaminantes emergentes são alguns exemplos de aplicações GO e rGO. Em biossensores, estes grafenos funcionalizados provaram ser materiais promissores para imobilizar enzimas sem alterar a sua atividade enzimática [49,50]. As principais aplicações em biossensores incluem detecção de glicose, colesterol, fenol, catecol, neurotransmissores e carbaril [51].

1.6.1 *Uso de GO e rGO na determinação de metais pesados*

Os eletrodos quimicamente modificados à base de grafeno possuem alta área superficial específica, taxa de transporte de massa e taxa de transferência de elétrons. Eletrodos modificados com rGO também receberam grande atenção devido à sua capacidade de melhorar a condutividade elétrica dos eletrodos de trabalho. Ping et al. desenvolveram um eletrodo modificado com rGO e um filme fino de bismuto (BiFE) para a determinação simultânea de Cd (II) e Pb (II) em amostras de leite. Esse eletrodo descartável apresentou excelente condutividade e rápida cinética de transferência de elétrons [52]. O compósito a base de $[Ru(bpy)_3]^{2+}/GO$ foi desenvolvido como um material de interface em um eletrodo de ouro para a detecção simultânea de HMs (Cd (II), Pb (II), As (III) e Hg (II)) através de voltametria de pulso diferencial [53]. Xiong et al. [54] utilizaram um eletrodo modificado de compósito $CoFe_2O_4$ -rGO na detecção seletiva de Cu (II). Wang et al. [55] propuseram uma estratégia para a detecção eletroquímica de Hg (II) com base em um eletrodo automontado modificado em nanocompósito de rGO-AuNPs (nanopartículas de ouro). Sahoo et al. [56] desenvolveram uma abordagem in situ simples e versátil para a fabricação de nanocompósitos a base de rGO/Bi usando o método de Hummers modificado [57], no qual nenhum surfactante foi usado para determinar Cd (II), Pb (II), Zn (II), ou Cu (II) por voltametria de redissolução anódica. Wei et. al [58] desenvolveram um compósito de rGO-SnO₂ para a determinação simultânea de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺. Eletrodos a base de rGO-quitosina/poli-L-lisina e rGO-Bi (filme) foram utilizados para a determinação simultânea de cádmio, chumbo e cobre [59,60].

1.7 Nanopartículas Metálicas

Os nanomateriais metálicos exibem propriedades elétricas e catalíticas singulares. Desta forma, esses nanomateriais podem ser produzidos por diferentes métodos de síntese para permitir alta especificidade em vários métodos de detecção, como a detecção de HMs.

Nanopartículas de bismuto (BiNPs) provaram ser modificadores altamente sensíveis e confiáveis para a detecção de metais pesados quando usados em conjunto com voltametria de redissolução anódica [61]. Os sinais de oxidação para os metais se apresentam bem definidos e a ampla janela de potencial operacional dos eletrodos modificados com BiNPs são semelhantes aos do mercúrio, mas apresentam menor toxicidade [62].

Nanopartículas de ouro (AuNPs) são atualmente um dos nanomateriais mais utilizados devido a suas propriedades físico-químicas únicas em nanoescala. AuNPs e seus nanocompósitos apresentam algumas vantagens como fácil preparo, alta estabilidade, alta condutividade elétrica, propriedades catalíticas e alta área superficial [63]. Zhu et al. [64] investigaram as propriedades do nanocompósito baseado em óxido de grafeno reduzido/nanopartículas de ouro (rGO/AuNPs) na determinação de Fe(III) água costeira, na faixa de 30 nmol L^{-1} to $3 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$, com um limite de detecção de 3.5 nmol L^{-1} .

1.7.1 Nanopartículas de Antimônio

Eletrodos a base de filmes de antimônio (SbFE) foram primeiramente apresentados em 2007 por Hocevar e colaboradores [65], como uma alternativa aos tradicionais eletrodos à base de mercúrio e aos eletrodos de BiFE apresentados em 2000 por Wang e colaboradores [66] na detecção de metais pesados. SbFEs apresentam algumas características interessantes como ampla janela de

potencial operacional, operação conveniente em soluções ácidas de pH 2 ou inferior (que é superior àquela relatada para BiFEs) e um sinal muito pequeno de redissolução anódica para o próprio antimônio sob condições otimizadas [67].

A aplicação de nanopartículas metálicas como as de antimônio (SbNPs) apresentam uma nova abordagem para a modificação de eletrodos de trabalho para a detecção de poluentes como os metais pesados. Toghil et al. [68] apresentou um eletrodo de diamante dopado com boro, modificado com nanopartículas de antimônio para a detecção de Cd(II) e Pb(II) utilizando voltametria de redissolução anódica. A performance do eletrodo possibilitou a análise dos metais na faixa de concentração entre 50-500 $\mu\text{g L}^{-1}$ com nanopartículas com diâmetros entre 3-110 nm. Na literatura não foram encontrados trabalhos que utilizam rGO modificado com SbNPs na determinação dos íons Cd (II), Pb (II), Cu (II) e Hg (II). Entretanto, Silwana et. al (2016) utilizou o compósito rGO-SbNPs na determinação simultânea de íons metálicos do grupo platina (Pd(II), Pt(II) e Rh(III)) [69]. Desta forma, o desenvolvimento do compósito de óxido de grafeno reduzido modificado com nanopartículas de antimônio (rGO-SbNPs) apresentam potencial para o contínuo desenvolvimento de análises para a detecção de íons metálicos pesados em amostras ambientais e alimentícias.

1.8 Determinação de metais pesados em água

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados para a modificação de eletrodos tem crescido, com o intuito de monitorar metais pesados em água. Eletrodos modificados com nanopartículas metálicas [70,71], materiais a base de carbono [72], eletrodos quimicamente modificados (CMEs) [73], microeletrodos e nanoeletrodos [74,75] e dispositivos eletroquímicos microfluídicos [76] estão entre os materiais mais utilizados para a detecção destes poluentes em amostras de água potável. A

Tabela 1 resume os trabalhos desenvolvidos na área de eletroanalítica para a determinação de metais pesados em água.

Tabela 1 - Nanomateriais para a modificação de eletrodos na detecção de metais pesados

Material modificador	Analitos	LODs	Ref.
GO/MWCNTs/Nafion/GCE	Cd^{2+} e Pb^{2+}	$0.1 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0.2 \mu\text{g L}^{-1}$	[77]
GO/Bi	Cd^{2+} , Pb^{2+} e Zn^{2+}	0.18 , 0.11 e $1.8 \mu\text{g L}^{-1}$	[78]
GO/Polipirrol	Cd^{2+} e Pb^{2+}	2.13 e $0.41 \mu\text{g L}^{-1}$	[79]
$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{GO}/\text{GCE}$	Cd^{2+} e Pb^{2+}	0.2 e $0.1 \mu\text{g L}^{-1}$	[80]
AuNPs/nanoflores de carbono/GCE	Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}	6.35 mg L^{-1}	[81]
$\text{SnO}_2\text{NPs}/\text{GCE}$	Cd^{2+} e Pb^{2+}	1.91 e 4.77 mg L^{-1}	[82]
rGO/AuNPs	Fe^{3+}	$3,5 \text{ nmol L}^{-1}$	[64]
rGO/ quitosina/poli-L-lisina	Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}	0.01 , 0.02 e $0,02 \mu\text{g L}^{-1}$	[59]
rGO/ Bi/CNT	Cd^{2+} e Pb^{2+}	$0,6$ e $0,2 \text{ ppb}$	[60]
rGO/SnNPs	Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}	$0,52$, $0,63$ e $0,6 \text{ nmol L}^{-1}$	[83]

Enfatizando a modificação de eletrodos com óxido de grafeno reduzido, Lee et al. [83] investigou a detecção dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em água potável utilizando um eletrodo modificado com rGO/SnNPs (nanopartículas de estanho), com limites de detecção aceitáveis segundo a Organização Mundial da Saúde (OMS). A tabela 2 resume os valores máximos permitidos para os metais pesados em amostras de água potável.

Tabela 2 - Valores máximos permitidos de metais pesados em amostras de água potável.

HMs	WHO (mg L ⁻¹)	Min. da Saúde (mg L ⁻¹)	USEPA (mg L ⁻¹)
Cd ²⁺	0,003	0,005	0,005
Pb ²⁺	0,01	0,01	0,0
Cu ²⁺	2,0	2,0	1,3
Hg ²⁺	0,006	0,001	0,002

WHO: World Health Organization; USEPA: United States Environmental Protection Agency.

Zhu et al. [64] desenvolveram um sensor eletroquímico baseado em eletrodo modificado com óxido de grafeno reduzido e nanopartículas de ouro (AuNPs) para a determinação de ferro (nível traço) em águas costeiras no mar Huanghai, China. Variou-se a concentração de Fe³⁺ de 30 nmol L⁻¹ a 3,0 μmol L⁻¹ com um limite de detecção de 3,5 nmol L⁻¹.

Desta forma, a determinação de metais pesados em amostras de água potável se faz necessária. Através das propriedades eletrônicas do óxido de grafeno reduzido modificado com nanopartículas de antimônio será possível verificar a utilização deste sensor eletroquímico para a determinação dos metais cádmio, chumbo cobre e mercúrio em amostras ambientais.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho envolveu a preparação, caracterização e aplicação do óxido de grafeno reduzido modificado com nanopartículas de antimônio para a determinação de íons metálicos pesados em amostras de água.

2.1 Objetivos Específicos

- ✓ Sintetizar o óxido de grafeno reduzido modificado com nanopartículas de antimônio para a modificação eletrodos de carbono vítreo;
- ✓ Caracterizar os nanocompósitos sintetizados morfolologicamente e eletroquimicamente;
- ✓ Utilizar o eletrodo modificado com o nanocompósito rGO-SbNPs na determinação dos metais pesados Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} ;
- ✓ Análise dos HMs em amostras de água de torneira utilizando o sensor proposto.

3. METODOLOGIA

3.1 Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água purificada em um sistema Millipore Milli-Q (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (PA) e usados sem purificação prévia. Óxido de grafeno (GO – 4 mg/mL) e Cloreto de Antimônio (SbCl_3) foram obtidos pela Sigma-Aldrich.

3.2 Equipamentos e Materiais

Um sistema eletroquímico analítico padrão consiste principalmente em três partes: um dispositivo eletroquímico de detecção, uma célula eletroquímica e eletrólito [84]. Geralmente, sistemas eletroquímicos adotam três eletrodos: o eletrodo de trabalho (WE), o contra eletrodo (CE) e o eletrodo de referência (RE) (Figura 3).

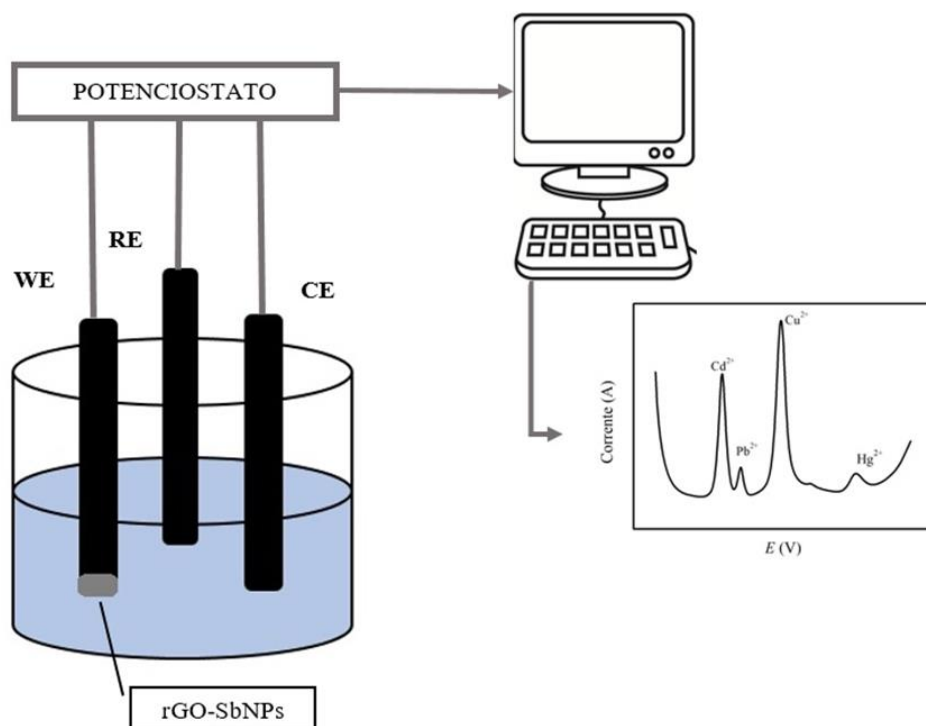


Figura 3 - Sistema Eletroanalítico para detecção simultânea de metais pesados

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato PGSTAT-128N Autolab (Ecochemie) acoplado a um computador equipado com o software NOVA 2.0 (Metrohm). Uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi montada da seguinte forma: como eletrodo de trabalho GC, GC/GO, GC/rGO ou GC/rGO-SbNPs. Um eletrodo Ag/AgCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$ KCl) foi usado como o eletrodo de referência, e uma placa de platina como eletrodo auxiliar.

3.3 Síntese do óxido de grafeno reduzido modificado com SbNPs

A síntese do compósito rGO foi realizada utilizando como surfactante o dodecilsulfato de sódio (SDS). Uma suspensão contendo uma proporção em massa de 10:4 GO/SDS foi preparada em 15 mL de etanol (grau analítico) e sonicada durante 20 min. Foi adicionado um excesso de borohidreto de sódio, e essa suspensão foi sonicada por mais 20 min. Por fim, uma quantidade de SbCl_3 nas proporções de 20, 30, 40 e 50% em relação a massa de GO foram adicionadas a reação sob agitação constante. Após este processo, o compósito foi centrifugado (15 minutos à 3500 rpm) e lavado diversas vezes com etanol (PA). Finalmente, o compósito rGO-SbNPs foi seco em estufa à 60°C . Foi preparada uma solução na concentração de $1,0 \text{ mg/mL}$ do compósito utilizando-se água ultrapura e um sonicador de ponteira (durante 1 hora). Para comparação dos materiais esta síntese também foi realizada sem a presença do SbCl_3 , apenas para a obtenção do rGO.

3.4 Preparação dos eletrodos de trabalho

Inicialmente foi realizada uma etapa de limpeza dos eletrodos de trabalho (Figura 4) utilizando-se uma suspensão de alumina $0,5 \mu\text{m}$ em um a Politriz Modelo PLFDV (Fortel) a 350 rpm até se obter uma superfície limpa e espelhada. Após a etapa de polimento, os eletrodos foram sonicados em um banho de ultrassom (Embrasol TEC) em etanol por cinco minutos e em água ultrapura por

mais cinco minutos. Para eliminação de resquícios de HMs adsorvidos nos eletrodos, uma sonicação complementar em uma solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 durante 10 minutos foi realizada.



Figura 4 - Eletrodos de trabalho de carbono vítreo (GC)

Após a etapa de limpeza dos eletrodos GC, $10 \mu\text{L}$ da suspensão de GO, rGO ou rGO-SbNPs, contendo $0,025 \text{ mg}$ do respectivo compósito e $1,0 \text{ mL}$ de água foram gotejadas sobre a superfície dos eletrodos GC, os quais foram secos a temperatura ambiente.

3.5 Preparação soluções de trabalho

3.5.1 Soluções metais pesados

A partir dos padrões certificados de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio foram obtidos através da TraceCERT® (Sigma-Aldrich) foram preparadas soluções estoque em concentração de $2,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para cada íon metálico.

3.6 Caracterização dos nanocompósitos

3.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologia da superfície dos nanomateriais foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens foram registradas utilizando o microscópio modelo Quanta 200 (FEI

Company, Hillsboro, EUA) localizado no Centro de Microscopia Eletrônica do Instituto de Biociências de Botucatu (UNESP). Para esta análise, uma gota de uma suspensão aquosa de cada material foi gotejada sobre um substrato de silício (SiO_2/Si) e as micrografias foram realizadas sem nenhum processamento de amostra (metalização, diluição, etc.) O tamanho das nanopartículas de antimônio foi verificado utilizando o software livre *JImage*,

3.6.2 Caracterização eletroquímica compósito rGO-SbNPs

O eletrodo modificado com o nanocompósito rGO-SbNPs foi caracterizado por CV em uma solução 0.5 mol L^{-1} HCl, variando o potencial de -0.5 a 0.4 V com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

3.6.3 Caracterização por CV e EIS

Os experimentos de CV foram realizados em uma solução contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} no intervalo de -0,3 V a +0,9 V vs. Ag/AgCl/KCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$). Os experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS) foram realizados em potencial de circuito aberto (OCP), variando a frequência entre 10^7 a 10^{-2} Hz, amplitude de 10 mV, com 10 pontos por década e tempo de 20 segundos de estabilização de potencial.

Para obtenção da resistência ao transporte de carga (R_{ct}) foi utilizada a ferramenta “*Electrochemical Circle Fit*” disponível no software NOVA 2.0 do potenciostato, no qual foram escolhidos dez pontos da leitura de impedância, dessa forma, a resistência do eletrodo foi calculada pelo circuito equivalente proposto pelo software.

3.7 Análise de metais pesados em água

Uma amostra de 1,0 mL de água disponível pelo sistema de distribuição de água tratada na cidade de Botucatu-SP foi coletada no do Laboratório Central (LACEM) UNESP-Botucatu em março/2019. A mostra foi diluída em uma solução 0,2 mol L⁻¹ PBS (pH 3,0) com um volume final de 20 mL. Os íons metálicos presentes em solução foram determinados por três adições sucessivas das soluções padrões de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio, utilizando o método de adição de padrão.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização visual, morfológica e eletroquímica dos nanocompósitos

Como o processo de redução química pode causar uma grande mudança na microestrutura e propriedades do GO, algumas alterações podem ser observadas diretamente ou medidas para julgar o efeito redutor de um processo de redução.

4.1.1 Características Visuais

A avaliação visual é uma maneira direta de observar mudanças no GO antes e depois da redução química [46]. A Figura 5 explicita que o processo de redução química em um estado coloidal, geralmente resulta em uma precipitação preta (rGO) da suspensão amarelo-marrom original (GO), que é provavelmente um resultado de um aumento na hidrofobicidade do material causado por uma diminuição na funcionalidade polar na superfície das folhas de GO [85,86]. Para melhorar a processabilidade da rGO, algumas estratégias têm sido propostas para manter o estado coloidal, adicionando surfactantes (dodecil sulfato de sódio), enquanto a mudança de cor para preto pode ser uma característica óbvia visível do efeito de redução. Entretanto, com a adição de SbNPs não é possível observar nenhuma mudança na coloração da solução.

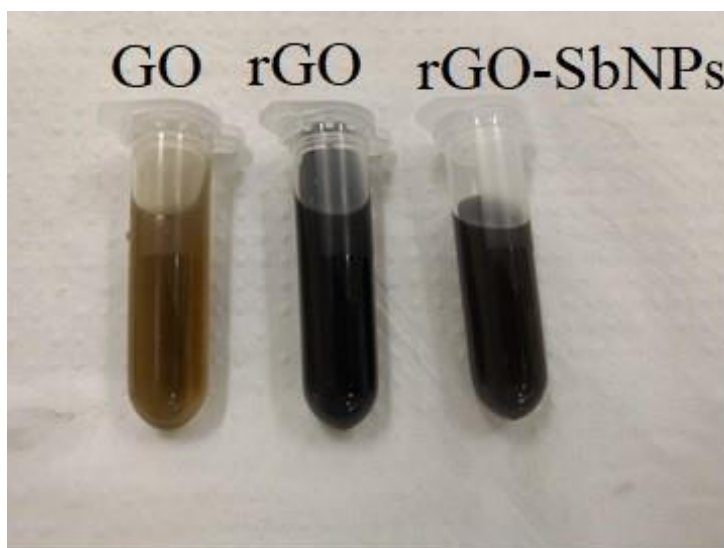


Figura 5 - Solução de GO, rGO e rGO-SbNPs

4.1.2 Caracterização morfológica por MEV

Os compósitos GO, rGO e rGO-SbNPs foram caracterizados utilizando-se microscopia eletrônica de varredura (MEV). A Figura 6A exibe uma imagem típica do GO, evidenciando que o material é constituído por uma mistura de camadas (folhas) únicas, formando multicamadas de grafeno. O óxido de grafeno, assim como os materiais bidimensionais, tende a se empilhar devido às interações π - π , o que provoca o bloqueio dos sítios cataliticamente ativos.

Já a Figura 6B apresenta uma imagem característica do rGO, onde o material exibe uma estrutura típica retorcida, enrugada e com muitas ondulações. A redução do óxido de grafeno faz com que as folhas se desempilhem, promovendo o desbloqueio dos sítios ativos. O processo de redução química visa a diminuição da quantidade de oxigênio no material presente em grupos funcionais, principalmente carbonílico e hidroxílico.

Por fim, a Figura 6C revela a imagem do compósito rGO-SbNPs, na qual é possível observar que as folhas de grafeno reduzido (rGO) foram modificadas com as nanopartículas de antimônio.

Foi possível constatar nas micrografias que as SbNPs apresentam tamanhos variados entre 50 e 150 nm como mostrado no histograma abaixo (Figura 7).

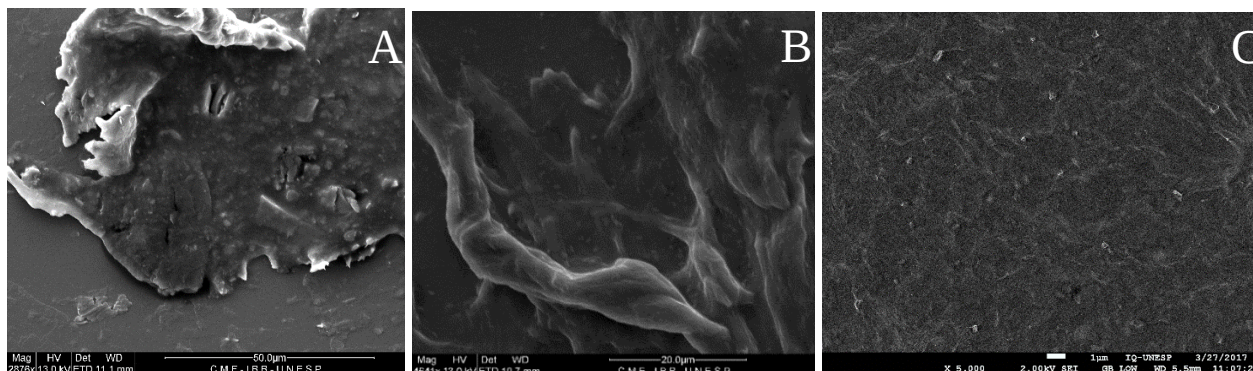


Figura 6- Micrografias MEV para os compósitos GO (A), rGO (B) e rGO-SbNPs (C).

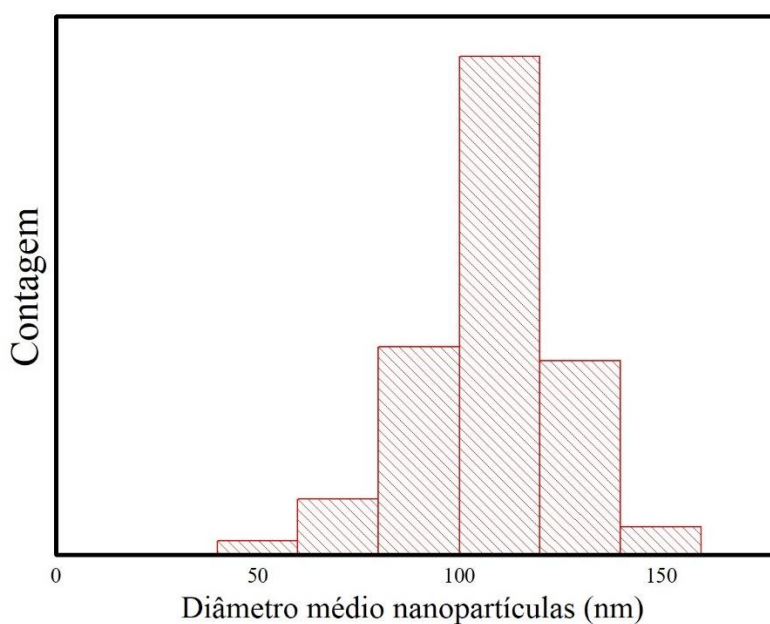


Figura 7 - Histograma do tamanho de nanopartículas do nanocompósito rGO-SbNPs

4.1.3 Caracterização eletroquímica do compósito rGO-SbNPs

Com intuito de se avaliar a modificação do rGO com nanopartículas de antimônio, os eletrodos GC/rGO e GC/rGO-SbNPs foram caracterizados através de um experimento de voltametria cíclica.

A Figura 8 mostra a resposta voltamétrica para os eletrodos GC/rGO (linha tracejada) e GC/rGO-SbNPs (linha sólida). É possível observar que o eletrodo modificado com rGO não apresenta processos eletroquímicos. No entanto, o eletrodo GC modificado com o compósito rGO-SbNPs apresentou dois picos anódicos característicos de eletrodos modificados com compósitos a base de antimônio em -24 e 110 mV vs. Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹), correspondendo à oxidação da espécie metálica (Sb₀ → Sb₂O₃) no compósito sintetizado [65,87]. Fazendo a varredura reversa, um pico bem definido em -356 mV vs. Ag/AgCl/KCl (3,0 mol L⁻¹) foi atribuído à redução do óxido de Sb.

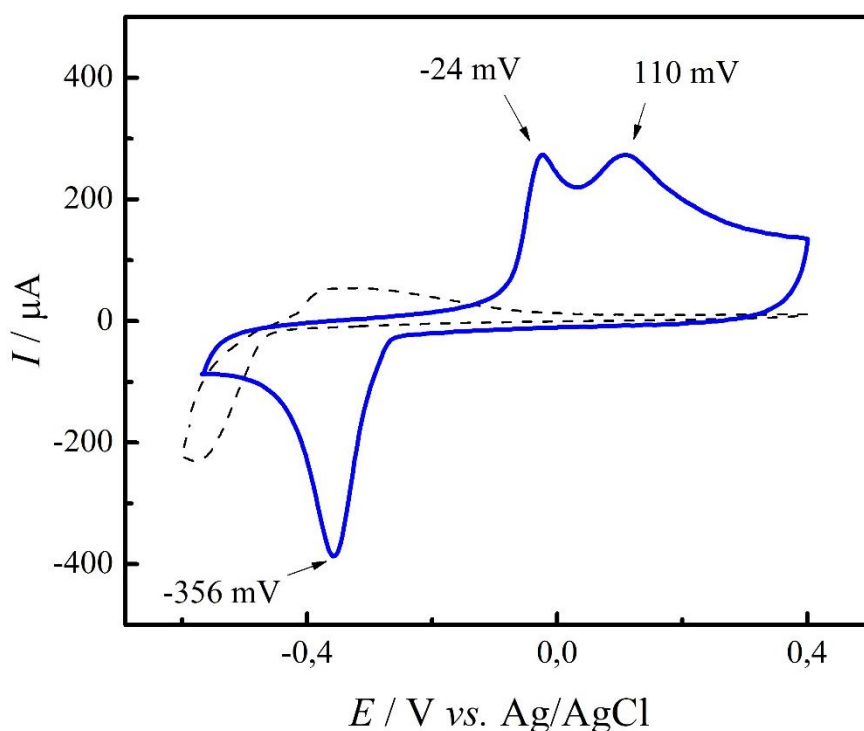


Figura 8 - Voltamogramas obtidos por CV para GC/rGO (linha tracejada) e GC/rGO-SbNPs (linha sólida) em uma solução de 0,5 mol L⁻¹ HCl com uma velocidade de varredura de 50 mV s⁻¹.

Desta forma, pela comparação dos perfis voltamétricos expostos na Figura 8, notou-se um resultado satisfatório para síntese do compósito rGO-SbNPs, uma vez que a ocorrência de picos de oxidação e redução evidenciam a existência das nanopartículas de antimônio (SbNPs) presentes no

compósito modificado em relação rGO. Além disso, o aumento da corrente capacitiva do compósito rGO-SbNPs indica a ampliação da área superficial do eletrodo, tornando evidente a incorporação das SbNPs ao óxido de grafeno reduzido [87].

Experimentos de voltametria cíclica realizados na presença do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ também foram realizados para a caracterização eletroquímica dos nanomateriais. A Figura 9 apresenta os perfis voltamétricos para os três diferentes eletrodos: a) GC/GO, b) GC/rGO e c) GC/rGO-SbNPs.

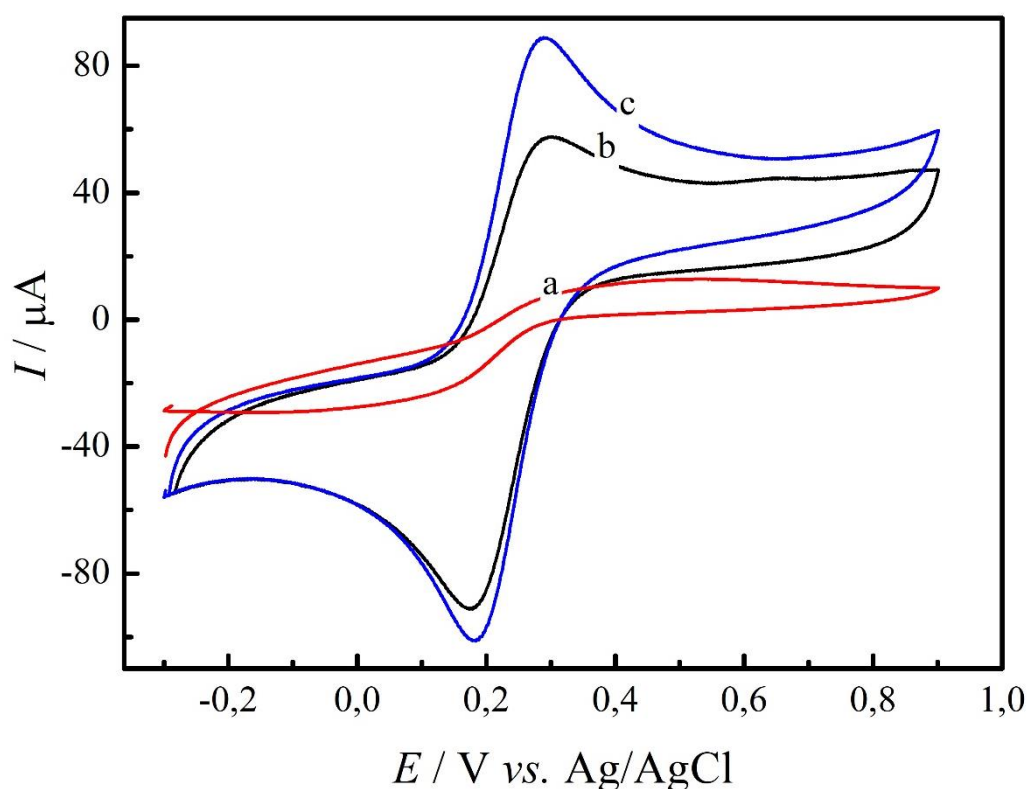


Figura 9 - Voltamogramas cíclicos para os eletrodos GC/GO (a), GC/rGO (b), GC/rGO-SbNPs (c) (composição 40%) em uma solução 0.2 mol L^{-1} PBS (pH 7.0) contendo 5.0 mmol L^{-1} do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ com velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} .

Pela observação do voltamograma, o eletrodo GC/rGO (curva b) apresentou um aumento de 8,3 vezes na corrente de pico quando comparado com o eletrodo GC/GO (curva a), aumento esse

devido à presença de defeitos introduzidos na superfície do material e diminuição de grupos funcionais oxigenados no óxido de grafeno reduzido, fazendo com que os elétrons sejam transferidos ao meio eletrolítico mais facilmente.

Já o eletrodo GC modificado com o compósito rGO-SbNPs (curva c) apresentou um aumento de 13 vezes na corrente de pico quando comparado com o eletrodo GC/GO (curva a) e um aumento de 1,5 vezes na corrente de pico em relação ao eletrodo GC/rGO (curva b). Esse aumento pode ser atribuído ao possível efeito sinérgico causado pelo sistema SbNPs/óxido de grafeno reduzido.

Os compósitos foram avaliados por experimentos de impedância eletroquímica (EIS) em uma solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. A Figura 10 mostra os diagramas de Nyquist para os eletrodos de a) GC/GO (●), b) GC/rGO (▲) e c) GC/rGO-SbNPs (■). Como esperado, o eletrodo modificado com GO apresenta a maior resistência ao transporte de carga (R_{ct}), de aproximadamente $5,3 \text{ k}\Omega$. Este valor é característico para eletrodos modificados com GO que possui uma alta quantidade de grupos funcionais oxigenados, o que dificulta o transporte de elétrons pela interface eletrólito/eletrodo. Após o processo de redução química para a obtenção do rGO, a R_{ct} diminui para a ordem de $3,4 \text{ k}\Omega$. O que comprova a diminuição da quantidade de grupos funcionais oxigenados, e consequentemente um aumento da razão C/O do compósito, o que facilita o transporte eletrônico. Com o efeito sinérgico do incremento de nanopartículas de antimônio, o transporte de elétrons se mostra mais eficiente com uma R_{ct} $2,8 \text{ k}\Omega$ [87–89].

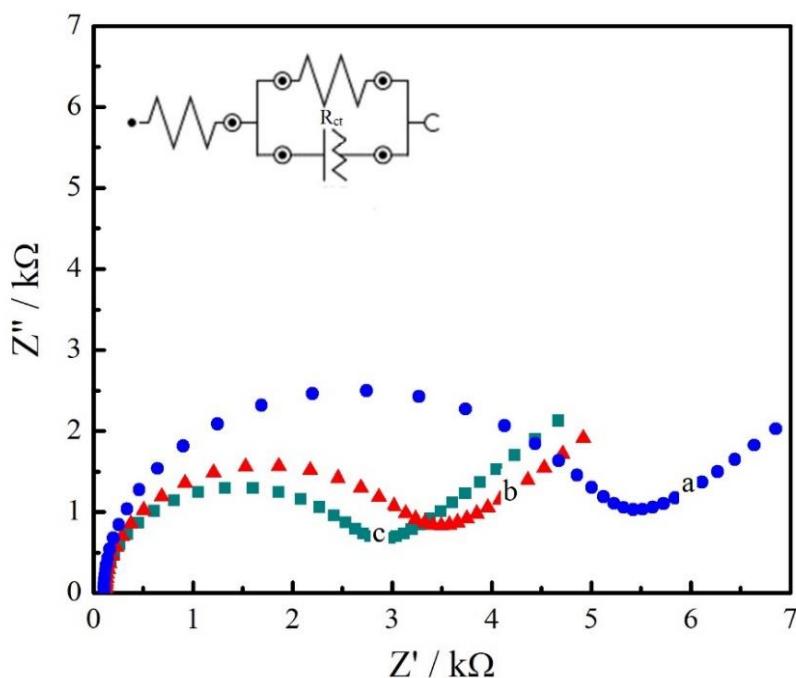


Figura 10 - Diagramas de Nyquist para os eletrodos a) GC/GO (●), b) GC/rGO (▲) e c) GC/rGO-SbNPs (■) em uma solução 0.2 mol L^{-1} PBS (pH 7.0) contendo 5.0 mmol L^{-1} do par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$.

4.2 Avaliação do desempenho do eletrodo modificado com nanocompósito rGO-SbNPs na determinação dos íons cádmio, chumbo, cobre e mercúrio

Para avaliar o desempenho do nanocompósito sintetizado, experimentos de SWASV foram realizados em solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl pH 3,0 contendo $10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} para os eletrodos GC, GC/GO, GC/rGO e GC/rGO-SbNPs (na porcentagem de 40%) e, os resultados são mostrados na Figura 11. Os experimentos de SWASV foram realizados no potencial de -1,0 a 0,4 V, com potencial de acumulação de -1,0V durante 30 s, amplitude de 50 mV e frequência de 25 Hz. Nenhuma etapa de desaeração foi empregada. A otimização dos parâmetros SWASV serão discutidos na próxima seção.

Como esperado, quase nenhum pico de oxidação foi observado quando o eletrodo de GC não modificado foi empregado. Por outro lado, observou-se picos de oxidação para os metais quando os

eletrodos GC/GO, GC/rGO e GC/rGO-SbNPs foram utilizados, os picos observados foram nos seguintes potenciais: pico **P1** em $E_{pa1} = -783,0 \text{ mV}$ (Cd^{2+}), pico **P2** em $E_{pa2} = -416,0 \text{ mV}$ (Pb^{2+}), pico **P3** em $E_{pa3} = -33,3 \text{ mV}$ (Cu^{2+}) e pico **P4** em $E_{pa4} = 203,5 \text{ mV}$ (Hg^{2+}) vs. Ag/AgCl/KCl ($3,0 \text{ mol L}^{-1}$) para os eletrodos estudados. O eletrodo proposto, GC/rGO-SbNPs, apresentou uma maior intensidade das correntes de pico anódico em comparação aos outros eletrodos estudados, apresentando uma diferença da corrente de pico anódica de aproximadamente (ΔI) 11,2 (Cd^{2+}), 53,4 (Pb^{2+}), 68,9 (Cu^{2+}) e 19,4 (Hg^{2+}) μA em relação ao eletrodo sem modificação (GC). Esse aumento nas correntes de pico anódico evidencia o efeito sinérgico do rGO e da SbNPs, que se apresentou como um novo material para ser utilizado na determinação dos íons Cd^{2+} e Pb^{2+} . Além disso, a modificação do uso de rGO com SbNPs adiciona propriedades únicas de antimônio ao sensor, como relação sinal/ruído muito pequeno, ampla janela de potencial operacional e maior área de superfície [67].

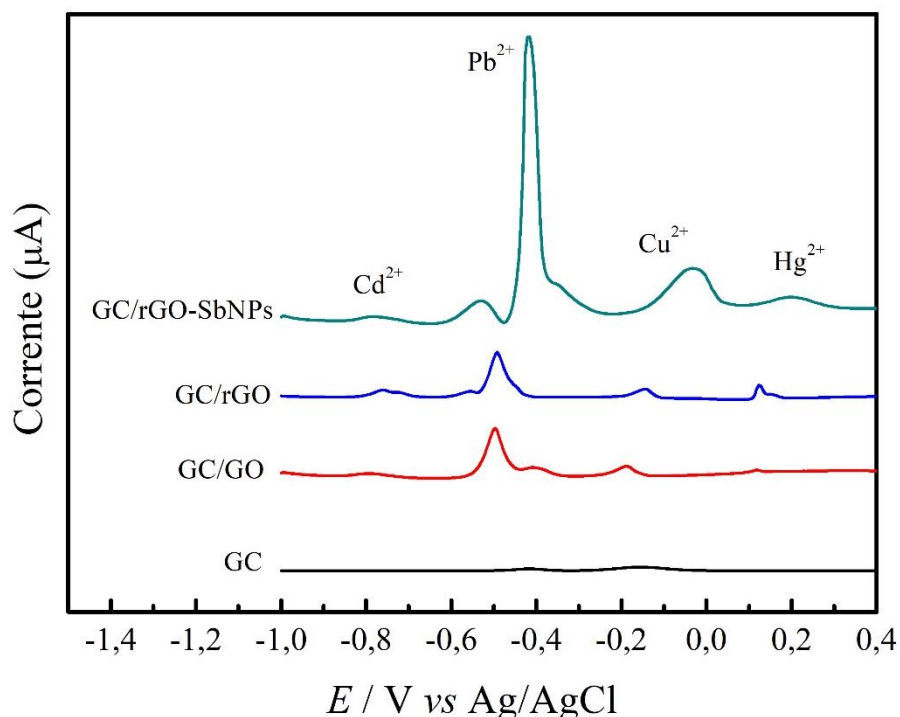


Figura 11- Voltamogramas de SWASV para os diferentes eletrodos em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl pH 3,0 contendo $10,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} para os eletrodos GC, GC/GO, GC/rGO, e GC/rGO-SbNPs. Parâmetros da SWASV são: potencial de acumulação de $-1,0\text{V}$ durante 30 s

4.3 Otimização dos parâmetros experimentais

4.3.1 Otimização da composição do eletrodo na resposta voltamétrica dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} utilizando o eletrodo GC/rGO-SbNPs

Foi investigada a influência da porcentagem de SbCl_3 do nanocompósito na determinação dos HMs por SWASV. Nestes experimentos, a quantidade de GO foi fixada (20 mg) e a quantidade de SbCl_3 variou nas proporções: 20%, 30%, 40% e 50% (m/m). Os experimentos foram realizados utilizando SWASV com os mesmos parâmetros utilizados na Figura 11. A Figura 12 mostra a dependência das correntes de picos anódicos (I_{pa}) na presença de $10 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} . A resposta voltamétrica para os HMs aumentou de 20% para 30%, atingindo os valores

máximos de corrente em 40% e diminuindo quando o compósito de 50% foi utilizado. Cesarino et al. [87] e Silva et al. [90] encontraram resultados similares utilizando o nanocompósito rGO-SbNPs na detecção de estriol e levofloxacina, respectivamente. No caso da detecção do antibiótico levofloxacina, a concentração do mesmo foi avaliada na faixa de 0,2 a 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$, com um limite de detecção de 41 nmol L^{-1} . Desta forma, o compósito rGO-SbNPs (40%) foi utilizado nos próximos experimentos.

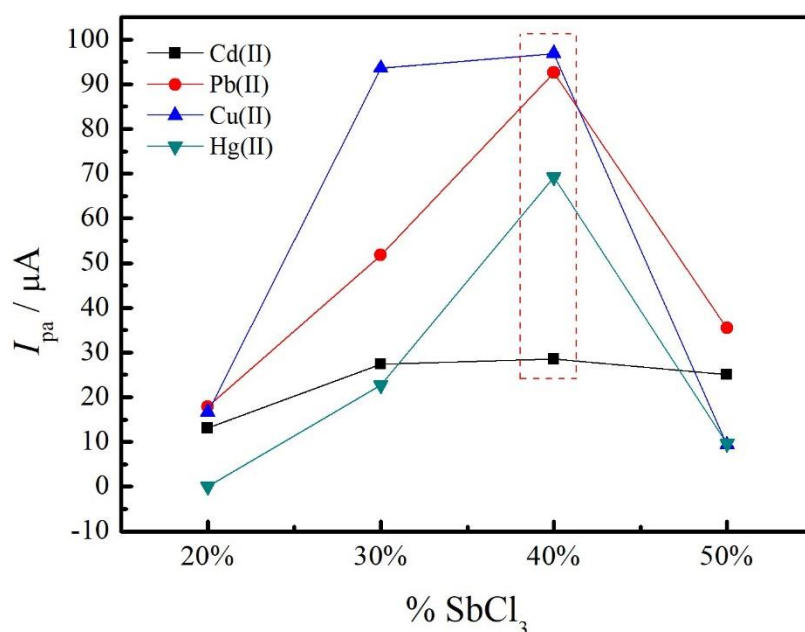


Figura 12 - Efeito da composição do eletrodo GC/rGO-SbNPs modificado com 20, 30, 40 e 50% de SbCl₃ (m/m).

Parâmetros de SWASV iguais ao da Figura 8.

O efeito da concentração do filme do nanocompósito rGO-SbNPs na preparação do eletrodo também foi investigada utilizando-se experimentos de SWASV. As concentrações de rGO-SbNPs avaliadas foram 12,5; 25,0; 50,0; 75,0 e 100,0 $\mu\text{g mL}^{-1}$; e os resultados são mostrados na Figura 13. A maior corrente de pico anódica foi observada quando a quantidade de 10 μL de uma suspensão contendo 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ de rGO-SbNPs foi usada na preparação do sensor. Maiores concentrações do

nanocompósito podem bloquear o processo de transferência de elétrons através da interface eletrodo/eletrólito [50]. Portanto, as rGO-SbNPs (40%) a $25 \mu\text{g mL}^{-1}$ foram utilizadas em outros experimentos.

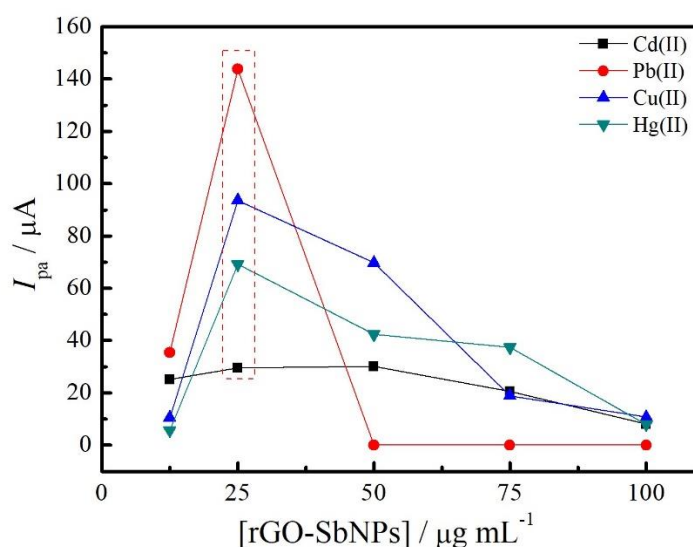


Figura 13 - Influência da concentração do filme de rGO-SbNPs na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos HMs. Parâmetros experimentais idênticos ao da Figura 12.

4.3.2 Otimização dos parâmetros da SWASV

A otimização dos parâmetros experimentais da SWASV é importante na análise de metais pesados para se obter picos bem definidos e alcançar limites de detecção satisfatórios. Primeiramente, a frequência foi variada na faixa de 10 a 90 Hz (valor otimizado de 80 Hz) e amplitude de pulso de 15 a 100 mV (valor otimizado de 100 mV) (figura não exibida).

4.3.3 Influência do potencial de acumulação e tempo de pré-concentração

O potencial de acumulação deve ser otimizado experimentalmente, devido à possível formação de óxidos e dissolução de metais na superfície do eletrodo [91]. A maioria dos trabalhos na literatura geralmente otimiza o potencial de acumulação entre -1,5 a 1,0 V. Este parâmetro

experimental pode variar dependendo da composição do eletrodo, do eletrólito e do valor do pH. Silwana et al. [69], otimizaram um potencial de -1,2V usando um eletrodo GC/rGO-SbNPs para detecção de Pd (II), Pt (II) e Rh (III). Wei et al. [58], investigaram a resposta para Cd (II) e Cu (II) usando um nanocompósito de rGO/SnO₂, variando o potencial de 0 a -1,4 V, atingindo pico máximo de corrente, quando o potencial de -1,0 V foi aplicado, para ambos os metais. Sahoo et al. [56] determinaram HMs utilizando diferentes potenciais de acumulação, para os íons Cd (II) e Pb (II) utilizou-se potencial de deposição de -1,05 V, enquanto que para Zn (II) e Cu (II) os potenciais de -1,25 e -0,6 V foram utilizados, respectivamente. A determinação simultânea de diferentes HMs pode variar a influência do potencial de acumulação para cada metal. Assim, o efeito do potencial de acumulação foi avaliado para os HMs alvo em um tempo constante de 120s. A Figura 14 mostra o efeito do potencial de deposição para 20 µmol L⁻¹ de íons divalentes Cd²⁺ (■), Pb²⁺ (●), Cu²⁺ (▲) e Hg²⁺ (▼) em uma solução de KCl 0,1 mol L⁻¹ (pH 3,0).

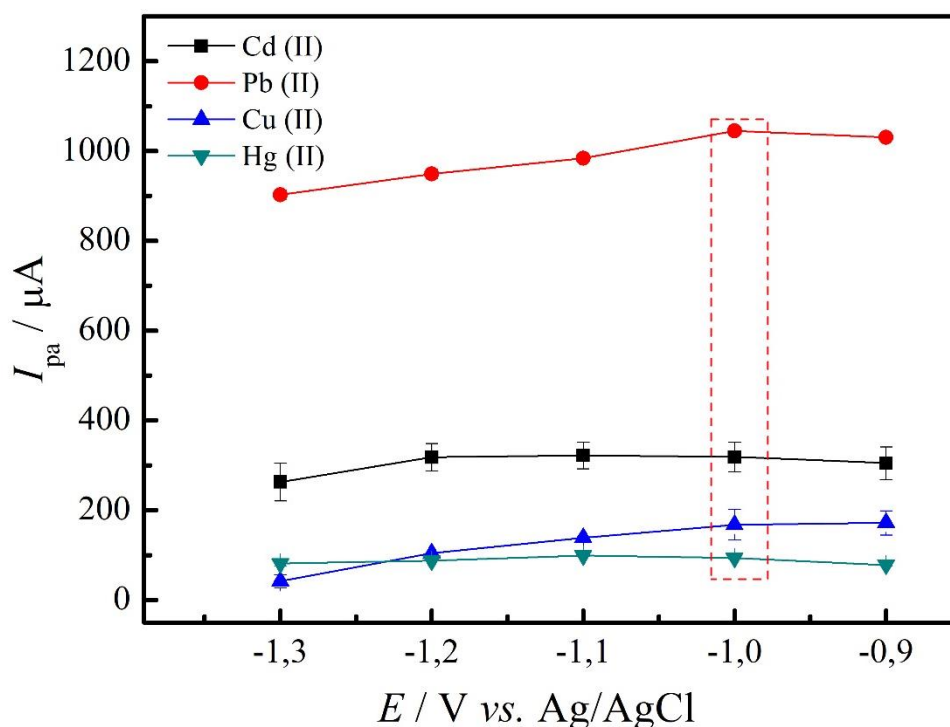


Figura 14 -Influência do potencial de acumulação na determinação de $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} . Parâmetros SWASV: frequência de 80 Hz; amplitude de pulso de 100 mV vs. Ag/AgCl.

Variando o potencial de deposição de -0,9 a -1,3 V, os valores de corrente para Pb^{2+} e Cu^{2+} atingiram a resposta máxima em -1,0V, além disso, quando um potencial mais negativo foi empregado, ambos os metais diminuíram a resposta de corrente de pico anódico. No entanto, para Cd^{2+} e Hg^{2+} , o potencial ótimo foi de -1,1 V. A aplicação de um potencial mais negativo pode causar interferência de HMs coexistentes na solução e pode levar à evolução de hidrogênio na análise por SWASV [92]. Como Cd^{2+} e Hg^{2+} diminuem ligeiramente quando o potencial de -1,0V é aplicado, este potencial foi escolhido para as análises subsequentes.

O efeito do tempo de pré-concentração também foi avaliado para os quatro HMs variando-se de 15 a 120s, como mostrado na Figura 15. As correntes de pico anódico dos HMs aumentam à medida que o tempo de pré-concentração aumenta. No entanto, a fim de evitar que a análise por

SWASV se tornasse um procedimento demorado, o tempo de acumulação foi definido em 120s para experimentos subsequentes. Foi constatado um aumento da corrente de pico anódica (ΔI) na ordem de 574,1 (Cd^{2+}), 370 (Pb^{2+}), 63 (Cu^{2+}) e 160 (Hg^{2+}) μA no processo de oxidação dos metais em relação ao tempo de 15 segundos.

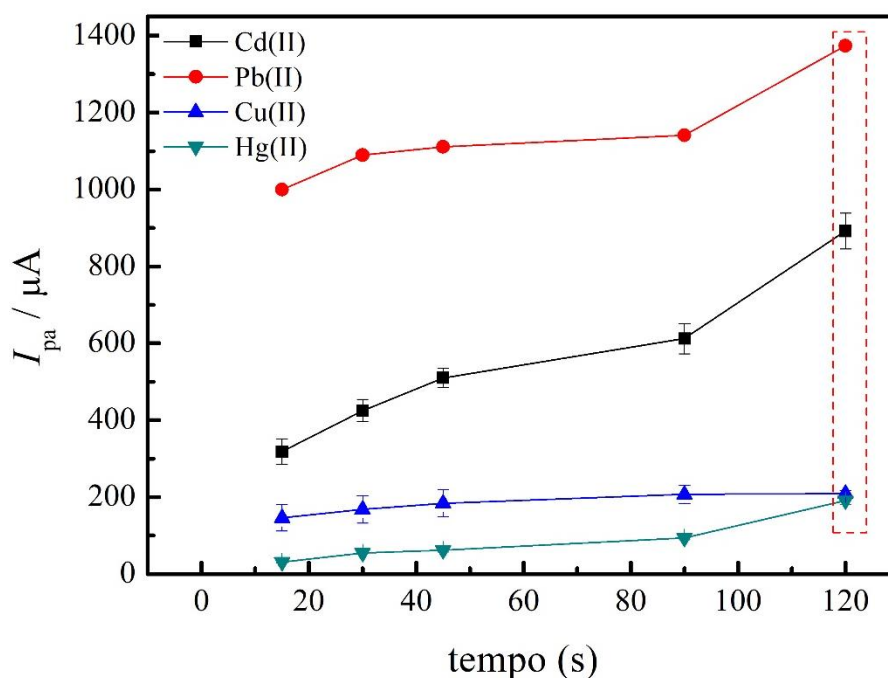


Figura 15 - Influência do tempo de pré-concentração na determinação de $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .

4.3.4 Influência do eletrólito de suporte

Geralmente, em experimentos por SWASV, o uso de soluções tampão como acetato, fosfato e Britton-Robinson é muito comum. A otimização do eletrólito de suporte na análise por SWASV é um passo crucial para o aprimoramento de características analíticas, tais como, LOD e LOQ do analito alvo e influencia diretamente na cinética de transferência de elétrons do eletrodo modificado [93].

A modificação do rGO com nanopartículas metálicas é intensamente utilizada para análise de HMs. Vários estudos reportados na literatura utilizaram tampão acetato [56,58,93] ou tampão

fosfato [1,81,94,95] como eletrólito de suporte na análise de metais pesados, inclusive na determinação simultânea de íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em água potável. A Figura 16 mostra a resposta voltamétrica do eletrodo GC/rGO-SbNPs na presença de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos HMs alvo deste estudo em pH 3,0 em quatro eletrólitos de suporte diferentes sob condições experimentais otimizadas descritas anteriormente. Na solução tampão acetato (d), somente os picos de oxidação de Cd^{2+} e Pb^{2+} foram observados. No entanto, quatro picos foram observados ao usar soluções de NaCl (a), KCl (b) e PBS (c). Além disso, considerando a preparação prática de PBS, maior controle de pH, e maiores correntes de pico, esta solução foi escolhida para experimentos posteriores.

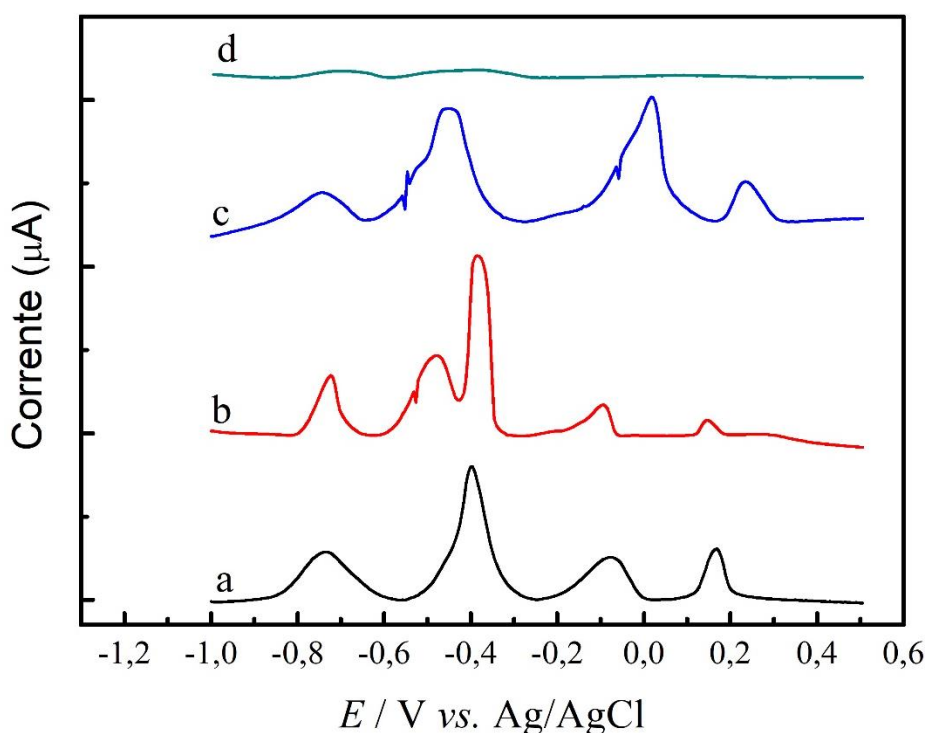


Figura 16 - Influência do eletrólito de suporte na determinação de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos HMs em soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 3,0) de a) NaCl, b) KCl, c) PBS e d) tampão acetato. Potencial de acumulação de -1,0V durante 120s, frequência de 80 Hz, amplitude de pulso 100 mV

4.3.5 Influência do pH

O efeito do pH foi avaliado usando uma solução PBS 0,1 mol L⁻¹ variando o valor de pH de 2,0 a 6,0. Este parâmetro experimental influencia a sensibilidade da técnica para detectar os HMs. Valores elevados de pH podem precipitar óxidos metálicos na solução, portanto, a manutenção do pH é crucial para uma análise bem-sucedida. A Figura 17 mostra a influência do pH na análise por SWASV de 10 µmol L⁻¹ dos HMs alvo. Os metais Cd²⁺, Pb²⁺ e Cu²⁺ atingiram a corrente de pico máxima em pH 3,0; no entanto, os íons Hg²⁺ aumentaram a corrente de pico em pH maior que 3,0, atingindo a resposta máxima em 4,5 e diminuindo em pH 5,0. Considerando a análise simultânea proposta neste estudo, o pH 3,0 foi otimizado para futuros experimentos. Em pHs mais elevados pode ocorrer a precipitação dos metais. Este valor de pH foi observado em outros trabalhos utilizando o PBS como eletrólito de suporte [96].

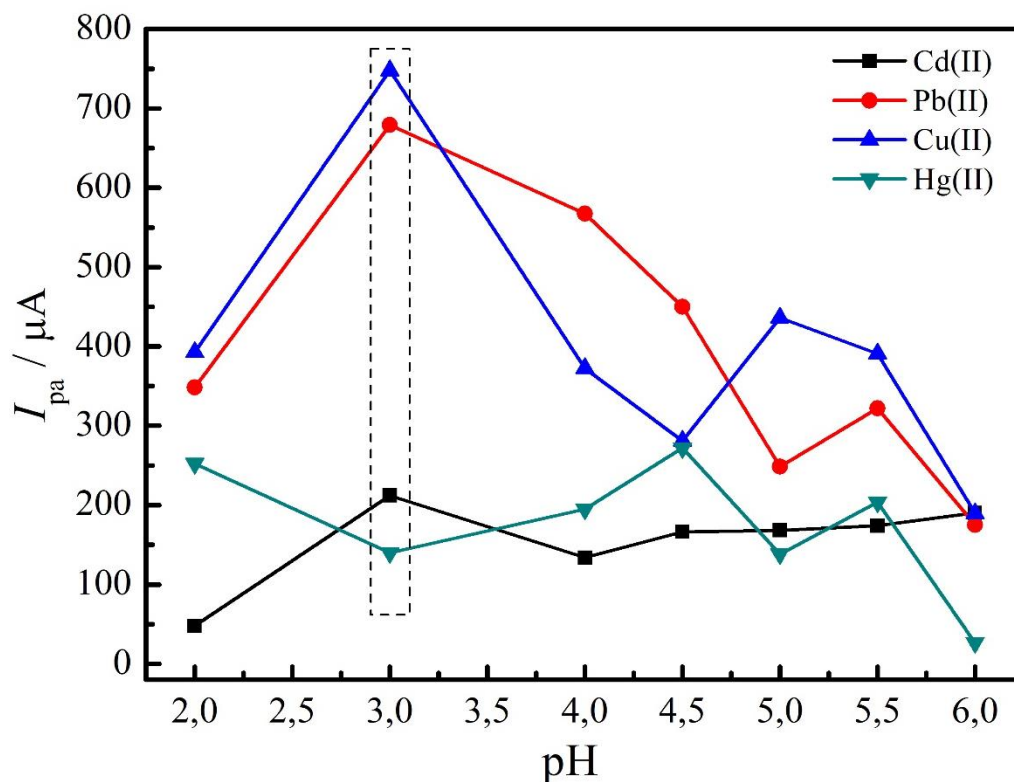


Figura 17 - Influência do pH do eletrólito de suporte na determinação de $10 \mu\text{mol L}^{-1}$ dos HMs em soluções PBS 0.1 mol L^{-1} variando-se o pH de 2,0 a 6,0. Parâmetros experimentais da SWASV iguais ao da figura 11.

4.4 Curvas de Calibração

4.4.1 Determinação simultânea dos metais Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+}

A Figura 18 exibe as respostas voltamétricas por SWASV utilizando o eletrodo proposto de GC/rGO-SbNPs na determinação eletroquímica simultânea dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .

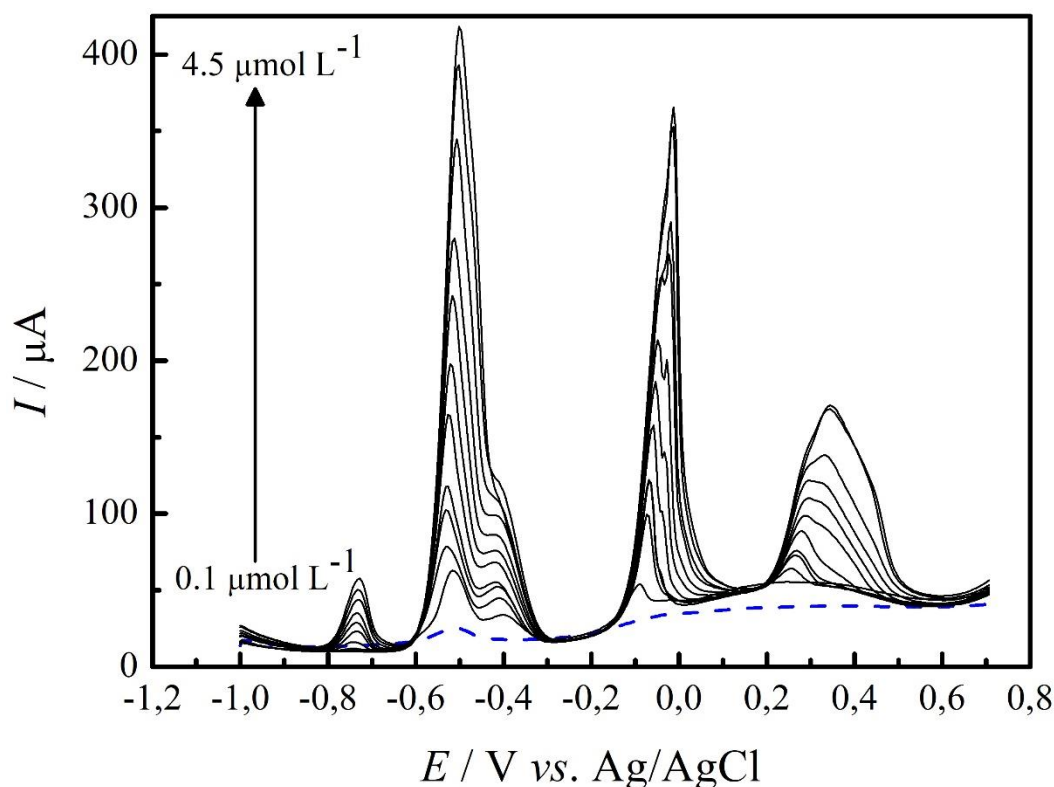


Figura 18 - Respostas voltamétricas por SWASV utilizando o eletrodo GC/rGO-SbNPs na determinação simultânea Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} na faixa de concentração de 0.1 a $4.5 \mu\text{mol L}^{-1}$ (linha tracejada na ausência dos metais).

Parâmetros experimentais da SWASV iguais aos resumidos na Tabela 1.

Como mostrado na Figura 19, as respectivas curvas de calibração foram construídas na concentração de 0,1 a $4,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ em $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de PBS (pH 3,0) a -1,0V por 120s. Outras características experimentais estão resumidas na Tabela 1. Os picos obtidos para os íons Cd^{2+} são significativamente menores em comparação com os outros HMs; no entanto, uma boa relação linear para a resposta atual (I_{pa}) versus concentração de Cd^{2+} foi observada. A resposta para Pb^{2+} mostra o típico pico duplo para a oxidação de chumbo, o qual foi observado em trabalhos anteriores usando um eletrodo de nanopartículas metálicas modificado por rGO [58,83].

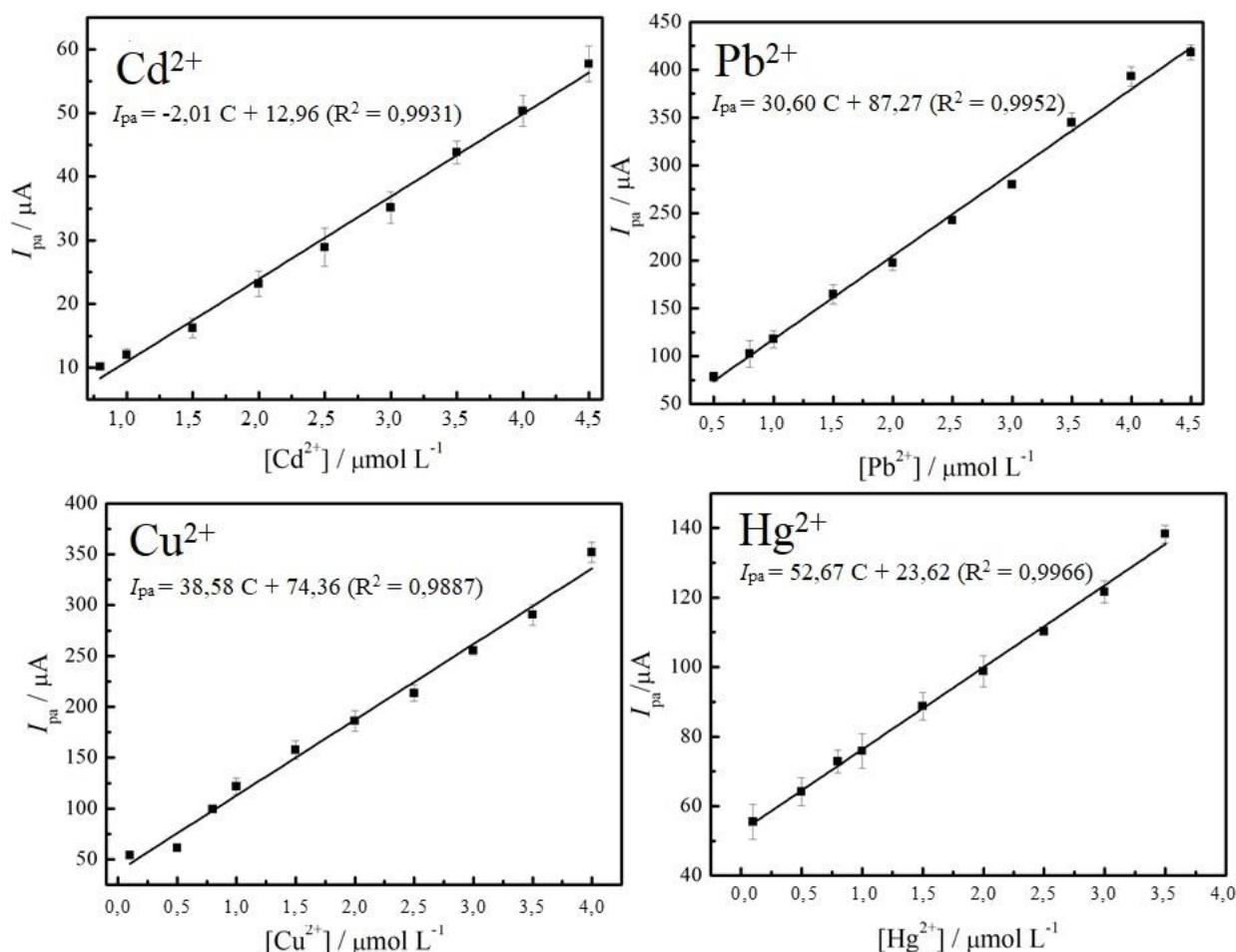


Figura 19 - As respectivas curvas de calibração para Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ correspondentes as respostas voltamétricas da Figura 18.

4.4.2 Determinação individual dos metais Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺

A determinação individual de HMs foi realizada nas mesmas condições experimentais que as curvas simultâneas. A Figura 20 mostra as curvas de calibração para determinação individual de Cd²⁺ (20A), Pb²⁺ (20B), Cu²⁺ (20C) e Hg²⁺ (20D). Além disso, durante os experimentos, os outros HMs foram mantidos a uma concentração de 0,5 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para estudo de interferência, o qual será discutido na próxima seção. Os LODs calculados para determinação individual dos HMs foram significativamente menores devido à menor interferência de outros íons metálicos.

Excepcionalmente, apenas Hg^{2+} apresentou um LOD maior em comparação ao experimento simultâneo. No entanto, o LOD está de acordo com os limites das diretrizes para água potável. Por outro lado, os íons Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} apresentaram LODs menores. Portanto, o eletrodo proposto CG/rGO–SbNPs é adequado para a determinação simultânea e individual de HMs em água potável. Além disso, o íons Pb^{2+} e o Cu^{2+} podem ser investigados em outras amostras, como as amostras de chá [97] e de combustível [98], respectivamente, devido aos valores dos LODs.

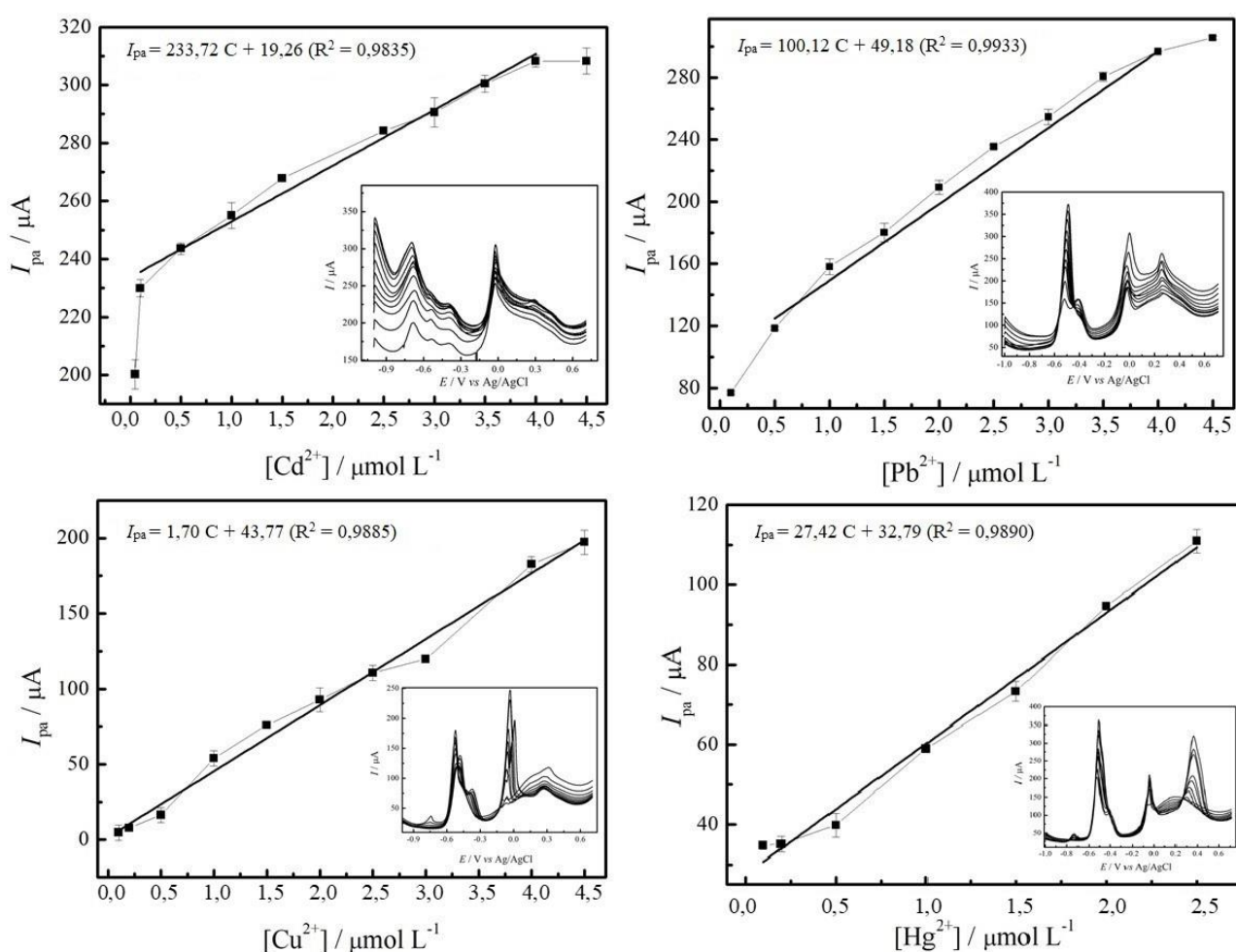


Figura 20 - Curvas de calibração individual para of A) Cd^{2+} , B) Pb^{2+} , C) Cu^{2+} and D) Hg^{2+} sob condições otimizadas.

Detalhe: Voltamogramas SWASV para os respectivos HM.

A Tabela 3 resume a faixa de linearidade; limite de detecção (LOD) e equação das curvas de calibração para a detecção simultânea e individual de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} . Os LODs mostrados na Tabela 2 são consideravelmente maiores em comparação com outros relatos na literatura. No entanto, o Ministério da Saúde do Brasil estipula que a concentração máxima de HMs em água potável seja de 5, 10, 2000 e 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} , respectivamente. Assim, o eletrodo proposto exibe LODs (método 3σ) de acordo com legislação atual para os níveis de HMs em água potável; para Cd^{2+} (5,1 $\mu\text{g L}^{-1}$), Pb^{2+} (7,7 $\mu\text{g L}^{-1}$), Cu^{2+} (2,2 $\mu\text{g L}^{-1}$) e Hg^{2+} (0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$). Além disso, as curvas de calibração não receberam nenhum tratamento de software/linha base; os voltamogramas mostrados nas Figuras 18 e 20 são dados brutos do software NOVA.

Tabela 3 - Faixa de linearidade, curvas de calibração e LOD na determinação simultânea e individual para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .

HMs	Determinação	Faixa de Linearidade ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Equação	LOD (nmol L^{-1})	Desvio Padrão
Cd^{2+}	Simultânea	0,8 – 4,5	$I_{\text{pa}} = -2,01 \text{ C} + 12,96$ ($R^2 = 0,9931$)	47,8	$\pm 7,0$
	Individual	0,1 – 4,0	$I_{\text{pa}} = 233,72 \text{ C} + 19,26$ ($R^2 = 0,9835$)	7,7	$\pm 1,2$
Pb^{2+}	Simultânea	0,5 – 4,5	$I_{\text{pa}} = 30,60 \text{ C} + 87,27$ ($R^2 = 0,9952$)	16,4	$\pm 5,3$
	Individual	0,1 – 4,0	$I_{\text{pa}} = 100,12 \text{ C} + 49,18$ ($R^2 = 0,9933$)	3,0	$\pm 0,5$
Cu^{2+}	Simultânea	0,1 – 4,0	$I_{\text{pa}} = 38,58 \text{ C} + 74,36$ ($R^2 = 0,9887$)	34,1	$\pm 12,7$
	Individual	0,1 – 4,5	$I_{\text{pa}} = 1,70 \text{ C} + 43,77$ ($R^2 = 0,9885$)	3,4	$\pm 1,1$
Hg^{2+}	Simultânea	0,1 – 3,5	$I_{\text{pa}} = 52,67 \text{ C} + 23,62$ ($R^2 = 0,9966$)	4,7	$\pm 2,2$
	Individual	0,1 – 2,5	$I_{\text{pa}} = 27,42 \text{ C} + 32,79$ ($R^2 = 0,9890$)	9,6	$\pm 2,7$

Onde I_{pa} é a corrente de pico anódica em μA e C é a concentração do respectivo metal em $\mu\text{mol L}^{-1}$.

4.5 Avaliação da eficiência do eletrodo GC/rGO-SbNPs

4.5.1 Estudo de interferentes

O estudo de interferência foi realizado durante os experimentos individuais de curva de calibração, no qual a concentração dos outros metais foi mantida constante enquanto a concentração

de um íon foi avaliada. As correntes de pico anódico de outros HMs não foram afetadas quando a concentração do íon alvo foi de até $1,5 - 2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, com uma tolerância de $\pm 10\%$. No entanto, concentrações acima de $2,5 \mu\text{mol L}^{-1}$ do HM alvo alterou a corrente de pico dos outros metais, excedendo em mais 20% em comparação com o sinal original.

4.5.2 *Análise em amostras de água tratada*

A avaliação prática do eletrodo proposto foi realizada utilizando a metodologia de adição padrão em triplicata. Quantidades conhecidas de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} foram adicionadas à solução e medidas usando experimentos SWASV sob condições otimizadas. A Figura 21 mostra os experimentos de SWASV na determinação de metais pesados em amostra de água, no detalhe da figura a relação linear para a concentração de HMs versus a resposta da corrente de pico no experimento descrito. A Tabela 4 resume os resultados obtidos (média $\pm$ DP) para a determinação em triplicata dos HM alvo.

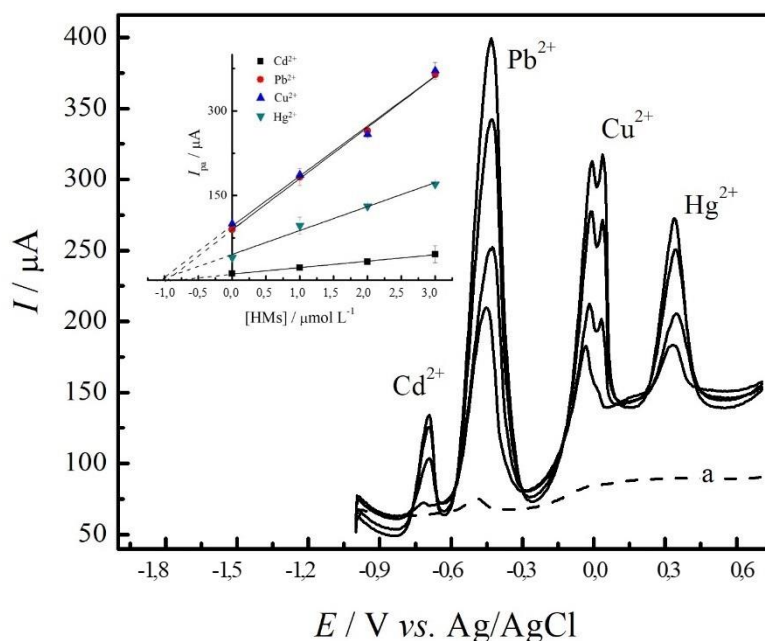


Figura 21 - Dependência linear da corrente de pico com concentrações de HM variando de 1,0 - 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em amostra de água tratada. Detalhe: dependência linear da corrente de pico anódica em função da concentração dos metais.

As recuperações de HM foram encontradas com uma taxa de tolerância de 10% das amostras de água potável enriquecidas com 1,0, 2,0, 3,0 e 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} . Não houve divergências extremas para as concentrações encontradas e adicionadas dos HMs. Portanto, o eletrodo GC/rGO-SbNPs foi aplicado com sucesso na determinação de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em amostras de água de torneira, utilizando o método de adição padrão.

Tabela 4 – Resultados do estudo de interferentes para os HMs alvo em amostras de água de torneira utilizando a metodologia proposta.

HMs	Adicionado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	Recuperado ($\mu\text{mol L}^{-1}$)	*Erro (%)
Cd^{2+}	1,0	0,902	-9,8%
		0,915	-8,5%
		0,825	-17,5%
	Média $\pm$ DP	0,881 $\pm$ 0,049	
Pb^{2+}	1,0	0,995	-0,5%
		1,083	8,3%
		1,102	10,2%
	Média $\pm$ DP	1,06 $\pm$ 0,057	
Cu^{2+}	1,0	1,085	8,5%
		1,117	11,7%
		1,056	5,6%
	Média $\pm$ DP	1,086 $\pm$ 0,030	
Hg^{2+}	1,0	1,084	8,4%
		1,032	3,2%
		1,101	10,1%
	Média $\pm$ DP	1,072 $\pm$ 0,036	

*E (%) = (valor SWASV – adicionado/adicionado) x 100%

5. CONCLUSÕES

As propriedades eletroanalíticas do óxido de grafeno reduzido combinado com o efeito sinérgico das nanopartículas de antimônio foram caracterizadas com sucesso por microscopia MEV e experimentos eletroquímicos. Os experimentos confirmaram a modificação do GO utilizando uma etapa de redução química e a incorporação das nanopartículas de antimônio com tamanhos entre 50 e 150 nm. O nanomaterial proposto foi utilizado na modificação do eletrodo de carbono vítreo e aplicado na determinação dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} por voltametria de redissolução de onda quadrada em amostras de água de torneira. Onde obteve-se os limites de detecção para determinação individual dos íons: 7,7 (Cd^{2+}), 3,0 (Pb^{2+}), 3,4 (Cu^{2+}) e 9,6 (Hg^{2+}) nmol L⁻¹. Os resultados obtidos mostram a viabilidade do uso em as aplicações eletroanalíticas de materiais carbonados como o rGO, ilustrando uma metodologia de preparação simples, barata e fácil como uma alternativa viável às abordagens convencionais para a detecção de HMs.

6. *REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

- [1] Y. Lu, X. Liang, C. Niyungeko, J. Zhou, J. Xu, G. Tian, L. Yuanyuan, L. Xinqiang, C. Niyungeko, Z. Junjie, T. Guangming, Y. Lu, X. Liang, C. Niyungeko, J. Zhou, J. Xu, G. Tian, A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry, *Talanta*. 178 (2017) 324–338. doi:10.1016/j.talanta.2017.08.033.
- [2] M. Jaishankar, T. Tseten, N. Anbalagan, B.B. Mathew, K.N. Beeregowda, Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals., *Interdiscip. Toxicol.* 7 (2014) 60–72. doi:10.2478/intox-2014-0009.
- [3] G. Flora, D. Gupta, A. Tiwari, Toxicity of lead: A review with recent updates, *Interdiscip. Toxicol.* 5 (2012) 47–58. doi:10.2478/v10102-012-0009-2.
- [4] A.T. Jan, M. Azam, K. Siddiqui, A. Ali, I. Choi, Q.M.R. Haq, Heavy metals and human health: Mechanistic insight into toxicity and counter defense system of antioxidants, *Int. J. Mol. Sci.* 16 (2015) 29592–29630. doi:10.3390/ijms161226183.
- [5] S. Morais, F.G. e Costa, M. de Lourdes Pereir, Heavy Metals and Human Health, in: *Environ. Heal. - Emerg. Issues Pract.*, InTech, 2012. doi:10.5772/29869.
- [6] A. Szymczycha-Madeja, M. Welna, P. Pohl, Determination of Elements in Energy Drinks by ICP OES with Minimal Sample Preparation, *J. Braz. Chem. Soc.* 24 (2013) 1606–1612. doi:10.5935/0103-5053.20130202.
- [7] O. Kaplan Ince, M. Ince, V. Yonten, A. Goksu, A food waste utilization study for removing lead(II) from drinks, *Food Chem.* 214 (2017) 637–643.

doi:10.1016/J.FOODCHEM.2016.07.117.

- [8] D.B. Bittar, T.A. Catelani, L. Pezza, H.R. Pezza, A fast method for the determination of lead in honey samples using stabilizer-free silver nanoparticles, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 189 (2018) 221–226. doi:10.1016/j.saa.2017.08.032.
- [9] B.S.P. Nuran Ercal, B.S.P. Hande Gurer-Orhan, B.S.P. Nukhet Aykin-Burns, Toxic Metals and Oxidative Stress Part I: Mechanisms Involved in Metal induced Oxidative Damage, *Curr. Top. Med. Chem.* 1 (2001) 529–539. doi:10.2174/1568026013394831.
- [10] A.B. Kobal, M. Horvat, M. Prezelj, A.S. Briški, M. Krsnik, T. Dizdarevič, D. Mazej, I. Falnoga, V. Stibilj, N. Arnerič, D. Kobal, J. Osredkar, The impact of long-term past exposure to elemental mercury on antioxidative capacity and lipid peroxidation in mercury miners, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 17 (2004) 261–274. doi:10.1016/S0946-672X(04)80028-2.
- [11] K.A. Graeme, C. V Pollack, Heavy Metal Toxicity, Part I: Arsenic and Mercury, *J. Emerg. Med.* 16 (1998) 45–56. doi:10.1016/S0736-4679(97)00241-2.
- [12] Y. Bin Ho, N.H. Abdullah, H. Hamsan, E.S.S. Tan, Mercury contamination in facial skin lightening creams and its health risks to user, *Regul. Toxicol. Pharmacol.* 88 (2017) 72–76. doi:10.1016/J.YRTPH.2017.05.018.
- [13] I.M. Isa, M.I. Saidin, M. Ahmad, N. Hashim, S.A. Bakar, N.M. Ali, S. M.Si, Chloroplatinum(II) complex-modified MWCNTs paste electrode for electrochemical determination of mercury in skin lightening cosmetics, *Electrochim. Acta.* 253 (2017) 463–471. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2017.09.092.
- [14] M.M. Silva, L.O. Bastos Silva, D.J. Leao, W.N. Lopes dos Santos, B. Welz, S.L. Costa

Ferreira, Determination of mercury in alcohol vinegar samples from Salvador, Bahia, Brazil, Food Control. 47 (2015) 623–627. doi:10.1016/J.FOODCONT.2014.07.043.

- [15] S. Selvaraj, S. Krishnaswamy, V. Devashya, S. Sethuraman, U.M. Krishnan, Investigations on Membrane Perturbation by Chrysin and Its Copper Complex Using Self-Assembled Lipid Bilayers, Langmuir. 27 (2011) 13374–13382. doi:10.1021/la2029356.
- [16] M.E. Letelier, A.M. Lepe, M. Faúndez, J. Salazar, R. Marín, P. Aracena, H. Speisky, Possible mechanisms underlying copper-induced damage in biological membranes leading to cellular toxicity, Chem. Biol. Interact. 151 (2005) 71–82. doi:10.1016/J.CBI.2004.12.004.
- [17] A.C. Clark, N. Kontoudakis, C. Barril, L.M. Schmidtke, G.R. Scollary, Measurement of labile copper in wine by medium exchange stripping potentiometry utilising screen printed carbon electrodes, Talanta. 154 (2016) 431–437. doi:10.1016/J.TALANTA.2016.03.099.
- [18] WHO, Guidelines for drinking-water quality, Vol. 1, 3rd edition incorporating 1st addendum, WHO. (2006).
- [19] ONU, OMS, Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene, Who. (2017) 1–66. doi:10.1111 / tmi.12329.
- [20] A.B. Pandit, J.K. Kumar, Clean Water for Developing Countries, Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng. 6 (2015) 217–246. doi:10.1146/annurev-chembioeng-061114-123432.
- [21] G. Hu, E. Bakhtavar, K. Hewage, M. Mohseni, R. Sadiq, Heavy metals risk assessment in drinking water: An integrated probabilistic-fuzzy approach, J. Environ. Manage. 250 (2019) 109514. doi:10.1016/j.jenvman.2019.109514.
- [22] H.S. Bawaskar, P.H. Bawaskar, P.H. Bawaskar, Chronic renal failure associated with heavy

metal contamination of drinking water: A clinical report from a small village in Maharashtra, Clin. Toxicol. 48 (2010) 768. doi:10.3109/15563650.2010.497763.

- [23] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 1–53. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
- [24] M. Argos, T. Kalra, P.J. Rathouz, Y. Chen, B. Pierce, F. Parvez, T. Islam, A. Ahmed, M. Rakibuz-Zaman, R. Hasan, G. Sarwar, V. Slavkovich, A. Van Geen, J. Graziano, H. Ahsan, Arsenic exposure from drinking water, and all-cause and chronic-disease mortalities in Bangladesh (HEALS): A prospective cohort study, Lancet. 376 (2010) 252–258. doi:10.1016/S0140-6736(10)60481-3.
- [25] K. Siraj, S.A. Kitte, Analysis of Copper, Zinc and Lead using Atomic Absorption Spectrophotometer in ground water of Jimma town of Southwestern Ethiopia, Int. J. Chem. Anal. Sci. 4 (2013) 201–204. doi:10.1016/J.IJCAS.2013.07.006.
- [26] J. Koelmel, D. Amarasiriwardena, Imaging of metal bioaccumulation in Hay-scented fern (Dennstaedtia punctilobula) rhizomes growing on contaminated soils by laser ablation ICP-MS, Environ. Pollut. 168 (2012) 62–70. doi:10.1016/J.ENVPOL.2012.03.035.
- [27] M. Wan, W. Hu, M. Qu, K. Tian, H. Zhang, Y. Wang, B. Huang, Application of arc emission spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry to rapid risk assessment of heavy metals in agricultural soils, Ecol. Indic. 101 (2019) 583–594. doi:10.1016/J.ECOLIND.2019.01.069.
- [28] M. Abd El-Samad, H.A. Hanafi, Analysis of toxic heavy metals in cigarettes by Instrumental Neutron Activation Analysis, J. Taibah Univ. Sci. 11 (2017) 822–829. doi:10.1016/J.JTUSCI.2017.01.007.

- [29] A.E. Fathabad, N. Shariatifar, M. Moazzen, S. Nazmara, Y. Fakhri, M. Alimohammadi, A. Azari, A. Mousavi Khaneghah, Determination of heavy metal content of processed fruit products from Tehran's market using ICP- OES: A risk assessment study, *Food Chem. Toxicol.* 115 (2018) 436–446. doi:10.1016/J.FCT.2018.03.044.
- [30] M.B. Gumpu, S. Sethuraman, U.M. Krishnan, J.B.B. Rayappan, A review on detection of heavy metal ions in water - An electrochemical approach, *Sensors Actuators, B Chem.* 213 (2015) 515–533. doi:10.1016/j.snb.2015.02.122.
- [31] J.J. Silva, L.L. Paim, N.R. Stradiotto, Simultaneous Determination of Iron and Copper in Ethanol Fuel Using Nafion/Carbon Nanotubes Electrode, *Electroanalysis.* 26 (2014) 1794–1800. doi:10.1002/elan.201400136.
- [32] C. Gao, X.J. Huang, Voltammetric determination of mercury(II), *TrAC - Trends Anal. Chem.* 51 (2013) 1–12. doi:10.1016/j.trac.2013.05.010.
- [33] D. Diamond, *Analytical electrochemistry*, Wiley-VCH, 2003. doi:10.1016/s0165-9936(96)90116-8.
- [34] G. Aragay, A. Merkoçi, Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals, *Electrochim. Acta.* 84 (2012) 49–61. doi:10.1016/J.ELECTACTA.2012.04.044.
- [35] R.W. Murray, A.G. Ewing, R.A. Durst, Chemically Modified Electrodes: Molecular Design for Electroanalysis, *Anal. Chem.* 59 (1987) 380–390. doi:10.1021/ac00132a001.
- [36] J. Wang, Modified electrodes for electrochemical sensors, *Electroanalysis.* 3 (1991) 255–259. doi:10.1002/elan.1140030404.
- [37] R.P. Baldwin, K.N. Thomsen, Chemically modified electrodes in liquid chromatography

detection: A review, *Talanta*. 38 (1991) 1–16. doi:10.1016/0039-9140(91)80004-J.

- [38] A.J. Bard, Chemical modification of electrodes, *J. Chem. Educ.* 60 (1983) 302. doi:10.1021/ed060p302.
- [39] N.Y. Stozhko, N.A. Malakhova, M. V. Fyodorov, K.Z. Brainina, Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals: Part I. Glassy carbon and carbon paste electrodes, *J. Solid State Electrochem.* 12 (2008) 1185–1204. doi:10.1007/s10008-007-0472-4.
- [40] G. Liu, Y. Lin, Y. Tu, Z. Ren, Ultrasensitive voltammetric detection of trace heavy metal ions using carbon nanotube nanoelectrode array, *Analyst*. 130 (2005) 1098–1101. doi:10.1039/b419447k.
- [41] R. Ouyang, Z. Zhu, C.E. Tatum, J.Q. Chambers, Z.L. Xue, Simultaneous stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II) using a bimetallic Hg-Bi/single-walled carbon nanotubes composite electrode, *J. Electroanal. Chem.* 656 (2011) 78–84. doi:10.1016/j.jelechem.2011.01.006.
- [42] A.K. Geim, K.S. Novoselov, The rise of graphene, *Nat. Mater.* 6 (2007) 183–191. doi:10.1038/nmat1849.
- [43] E. Fitzer, K.-H. Kochling, H.P. Boehm, H. Marsh, Recommended terminology for the description of carbon as a solid (IUPAC Recommendations 1995), *Pure Appl. Chem.* 67 (1995) 473–506. doi:10.1351/pac199567030473.
- [44] D.R. Dreyer, S. Park, C.W. Bielawski, R.S. Ruoff, The chemistry of graphene oxide, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 228–240. doi:10.1039/B917103G.

- [45] S.J. Rowley-Neale, E.P. Randviir, A.S. Abo Dena, C.E. Banks, An overview of recent applications of reduced graphene oxide as a basis of electroanalytical sensing platforms, *Appl. Mater. Today*. (2017). doi:10.1016/j.apmt.2017.11.010.
- [46] S. Pei, H.-M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon N. Y.* 50 (2012) 3210–3228. doi:10.1016/J.CARBON.2011.11.010.
- [47] D.A.C. Brownson, S.A. Varey, F. Hussain, S.J. Haigh, C.E. Banks, Electrochemical properties of CVD grown pristine graphene: monolayer- vs. quasi-graphene., *Nanoscale*. 6 (2014) 1607–21. doi:10.1039/c3nr05643k.
- [48] D.A.C. Brownson, C.E. Banks, Graphene electrochemistry: an overview of potential applications, *Analyst*. 135 (2010) 2768. doi:10.1039/c0an00590h.
- [49] N.A. Kohori, M.K.L. da Silva, I. Cesarino, Evaluation of graphene oxide and reduced graphene oxide in the immobilization of laccase enzyme and its application in the determination of dopamine, *J. Solid State Electrochem.* 22 (2018) 141–148. doi:10.1007/s10008-017-3738-5.
- [50] M.K.L. da Silva, H.C. Vanzela, L.M. Defavari, I. Cesarino, Determination of carbamate pesticide in food using a biosensor based on reduced graphene oxide and acetylcholinesterase enzyme, *Sensors Actuators, B Chem.* 277 (2018) 555–561. doi:10.1016/j.snb.2018.09.051.
- [51] D. Zheng, H. Hu, X. Liu, S. Hu, Application of graphene in electrochemical sensing, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 20 (2015) 383–405. doi:10.1016/J.COCIS.2015.10.011.
- [52] J. Ping, Y. Wang, J. Wu, Y. Ying, Development of an electrochemically reduced graphene oxide modified disposable bismuth film electrode and its application for stripping analysis of



heavy metals in milk, Food Chem. 151 (2014) 65–71.
doi:10.1016/J.FOODCHEM.2013.11.026.

- [53] M.B. Gumpu, M. Veerapandian, U.M. Krishnan, J.B.B. Rayappan, Simultaneous electrochemical detection of Cd(II), Pb(II), As(III) and Hg(II) ions using ruthenium(II)-textured graphene oxide nanocomposite, Talanta. 162 (2017) 574–582.
doi:10.1016/J.TALANTA.2016.10.076.
- [54] S. Xiong, S. Ye, X. Hu, F. Xie, Electrochemical Detection of Ultra-trace Cu(II) and Interaction Mechanism Analysis Between Amine-Groups Functionalized CoFe₂O₄/Reduced Graphene Oxide Composites and Metal Ion, Electrochim. Acta. 217 (2016) 24–33.
doi:10.1016/j.electacta.2016.09.060.
- [55] N. Wang, M. Lin, H. Dai, H. Ma, Functionalized gold nanoparticles/reduced graphene oxide nanocomposites for ultrasensitive electrochemical sensing of mercury ions based on thymine–mercury–thymine structure, Biosens. Bioelectron. 79 (2016) 320–326.
doi:10.1016/J.BIOS.2015.12.056.
- [56] P.K. Sahoo, B. Panigrahy, S. Sahoo, A.K. Satpati, D. Li, D. Bahadur, In situ synthesis and properties of reduced graphene oxide/Bi nanocomposites: As an electroactive material for analysis of heavy metals, Biosens. Bioelectron. 43 (2013) 293–296.
doi:10.1016/j.bios.2012.12.031.
- [57] W.S. Hummers, R.E. Offeman, Preparation of Graphitic Oxide, J. Am. Chem. Soc. 80 (1958) 1339–1339. doi:10.1021/ja01539a017.
- [58] Y. Wei, C. Gao, F.-L. Meng, H.-H. Li, L. Wang, J.-H. Liu, X.-J. Huang, SnO₂/Reduced Graphene Oxide Nanocomposite for the Simultaneous Electrochemical Detection of

Cadmium(II), Lead(II), Copper(II), and Mercury(II): An Interesting Favorable Mutual Interference, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 1034–1041. doi:10.1021/jp209805c.

- [59] Z. Guo, D. di Li, X. ke Luo, Y. hui Li, Q.-N.N. Zhao, M. meng Li, Y. ting Zhao, T. shuai Sun, C. Ma, Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly-l-lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode, *J. Colloid Interface Sci.* 490 (2017) 11–22. doi:10.1016/J.JCIS.2016.11.006.
- [60] X. Xuan, M.F. Hossain, J.Y. Park, A Fully Integrated and Miniaturized Heavy-metal-detection Sensor Based on Micro-patterned Reduced Graphene Oxide, *Sci. Rep.* 6 (2016) 33125. doi:10.1038/srep33125.
- [61] G. Aragay, J. Pons, A. Merkoçi, Recent trends in macro-, micro-, and nanomaterial-based tools and strategies for heavy-metal detection, American Chemical Society, 2011. doi:10.1021/cr100383r.
- [62] P.J. Mafa, A.O. Idris, N. Mabuba, O.A. Arotiba, Electrochemical co-detection of As(III), Hg(II) and Pb(II) on a bismuth modified exfoliated graphite electrode, *Talanta*. 153 (2016) 99–106.
- [63] A. Waheed, M. Mansha, N. Ullah, Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 105 (2018) 37–51. doi:10.1016/j.trac.2018.04.012.
- [64] Y. Zhu, D. Pan, X. Hu, H. Han, M. Lin, C. Wang, An electrochemical sensor based on reduced graphene oxide/gold nanoparticles modified electrode for determination of iron in coastal waters, *Sensors Actuators, B Chem.* 243 (2017) 1–7. doi:10.1016/j.snb.2016.11.108.

- [65] S.B. Hocevar, I. Švancara, B. Ogorevc, K. Vytrás, Antimony film electrode for electrochemical stripping analysis, *Anal. Chem.* 79 (2007) 8639–8643. doi:10.1021/ac070478m.
- [66] J. Wang, J. Lu, S.B. Hocevar, P.A.M. Farias, B. Ogorevc, Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry, *Anal. Chem.* 72 (2000) 3218–22.
- [67] V. Jovanovski, S.B. Hočevár, B. Ogorevc, Ex situ prepared antimony film electrode for electrochemical stripping measurement of heavy metal ions, *Electroanalysis*. 21 (2009) 2321–2324. doi:10.1002/elan.200904692.
- [68] K.E. Toghill, L. Xiao, G.G. Wildgoose, R.G. Compton, Electroanalytical Determination of Cadmium(II) and Lead(II) Using an Antimony Nanoparticle Modified Boron-Doped Diamond Electrode, *Electroanalysis*. 21 (2009) 1113–1118. doi:10.1002/elan.200904547.
- [69] B. Silwana, C. van der Horst, E. Iwuoha, V. Somerset, Reduced Graphene Oxide Impregnated Antimony Nanoparticle Sensor for Electroanalysis of Platinum Group Metals, *Electroanalysis*. 28 (2016) 1597–1607. doi:10.1002/elan.201501071.
- [70] P. Pandey, S.P. Singh, S.K. Arya, V. Gupta, M. Datta, S. Singh, B.D. Malhotra, Application of thiolated gold nanoparticles for the enhancement of glucose oxidase activity, *Langmuir*. 23 (2007) 3333–3337. doi:10.1021/la062901c.
- [71] B. Pérez-López, A. Merkoçi, Nanoparticles for the development of improved (bio)sensing systems, *Anal. Bioanal. Chem.* 399 (2011) 1577–1590. doi:10.1007/s00216-010-4566-y.
- [72] A.K. Wanekaya, Applications of nanoscale carbon-based materials in heavy metal sensing and detection, *Analyst*. 136 (2011) 4383–4391. doi:10.1039/c1an15574a.

- [73] G. Maduraiveeran, W. Jin, Nanomaterials based electrochemical sensor and biosensor platforms for environmental applications, *Trends Environ. Anal. Chem.* 13 (2017) 10–23. doi:10.1016/j.teac.2017.02.001.
- [74] X.J. Huang, A.M. O'Mahony, R.G. Compton, Microelectrode arrays for electrochemistry: Approaches to fabrication, *Small*. 5 (2009) 776–788. doi:10.1002/smll.200801593.
- [75] O. Ordeig, J. Del Campo, F.X. Muñoz, C.E. Banks, R.G. Compton, Electroanalysis utilizing amperometric microdisk electrode arrays, *Electroanalysis*. 19 (2007) 1973–1986. doi:10.1002/elan.200703914.
- [76] G.M. Whitesides, The origins and the future of microfluidics, *Nature*. 442 (2006) 368–373. doi:10.1038/nature05058.
- [77] H. Huang, T. Chen, X. Liu, H. Ma, Ultrasensitive and simultaneous detection of heavy metal ions based on three-dimensional graphene-carbon nanotubes hybrid electrode materials, *Anal. Chim. Acta*. 852 (2014) 45–54. doi:10.1016/j.aca.2014.09.010.
- [78] S. Lee, S.K. Park, E. Choi, Y. Piao, Voltammetric determination of trace heavy metals using an electrochemically deposited graphene/bismuth nanocomposite film-modified glassy carbon electrode, *J. Electroanal. Chem.* 766 (2016) 120–127. doi:10.1016/j.jelechem.2016.02.003.
- [79] H. Dai, N. Wang, D. Wang, H. Ma, M. Lin, An electrochemical sensor based on phytic acid functionalized polypyrrole/graphene oxide nanocomposites for simultaneous determination of Cd(II) and Pb(II), *Chem. Eng. J.* 299 (2016) 150–155. doi:10.1016/j.cej.2016.04.083.
- [80] F. Tseliou, A. Avgeropoulos, P. Falaras, M.I. Prodromidis, Low dimensional Bi₂Te₃-

graphene oxide hybrid film-modified electrodes for ultra-sensitive stripping voltammetric detection of Pb(II) and Cd(II), *Electrochim. Acta.* 231 (2017) 230–237. doi:10.1016/j.electacta.2017.02.058.

- [81] B. Zhang, J. Chen, H. Zhu, T. Yang, M. Zou, M. Zhang, M. Du, Facile and green fabrication of size-controlled AuNPs/CNFs hybrids for the highly sensitive simultaneous detection of heavy metal ions, *Electrochim. Acta.* 196 (2016) 422–430. doi:10.1016/j.electacta.2016.02.163.
- [82] Z. Jin, M. Yang, S.H. Chen, J.H. Liu, Q.X. Li, X.J. Huang, Tin Oxide Crystals Exposed by Low-Energy {110} Facets for Enhanced Electrochemical Heavy Metal Ions Sensing: X-ray Absorption Fine Structure Experimental Combined with Density-Functional Theory Evidence, *Anal. Chem.* 89 (2017) 2613–2621. doi:10.1021/acs.analchem.6b04977.
- [83] P.M. Lee, Z. Chen, L. Li, E. Liu, Reduced graphene oxide decorated with tin nanoparticles through electrodeposition for simultaneous determination of trace heavy metals, *Electrochim. Acta.* 174 (2015) 207–214. doi:10.1016/j.electacta.2015.05.092.
- [84] I. Bontidean, C. Berggren, G. Johansson, E. Csöregi, B. Mattiasson, J.R. Lloyd, K.J. Jakeman, N.L. Brown, Detection of Heavy Metal Ions at Femtomolar Levels Using Protein-Based Biosensors, *Anal. Chem.* 70 (1998) 4162–4169. doi:10.1021/ac9803636.
- [85] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S.T. Nguyen, R.S. Ruoff, Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide, *Carbon N. Y.* 45 (2007) 1558–1565. doi:10.1016/J.CARBON.2007.02.034.
- [86] Y. Zhou, Q. Bao, L.A.L. Tang, Y. Zhong, K.P. Loh, Hydrothermal dehydration for the

“green” reduction of exfoliated graphene oxide to graphene and demonstration of tunable optical limiting properties, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2950–2956. doi:10.1021/cm9006603.

- [87] I. Cesarino, F.H. Cincotto, S.A.S. Machado, A synergistic combination of reduced graphene oxide and antimony nanoparticles for estriol hormone detection, *Sensors Actuators, B Chem.* 210 (2015) 453–459. doi:10.1016/j.snb.2015.01.013.
- [88] N. Serrano, J.M. Díaz-Cruz, C. Ariño, M. Esteban, Antimony- based electrodes for analytical determinations, *TrAC - Trends Anal. Chem.* 77 (2016) 203–213. doi:10.1016/j.trac.2016.01.011.
- [89] D.L.C. Golinelli, S.A.S. Machado, I. Cesarino, Synthesis of Silver Nanoparticle-Graphene Composites for Electroanalysis Applications using Chemical and Electrochemical Methods, *Electroanalysis.* 29 (2017) 1014–1021. doi:10.1002/elan.201600669.
- [90] M.K.L. Da Silva, R. Plana Simões, I. Cesarino, Evaluation of Reduced Graphene Oxide Modified with Antimony and Copper Nanoparticles for Levofloxacin Oxidation, *Electroanalysis.* 30 (2018) 2066–2076. doi:10.1002/elan.201800265.
- [91] Y. Lu, X. Liang, J. Xu, Z. Zhao, G. Tian, Synthesis of CuZrO₃ nanocomposites/graphene and their application in modified electrodes for the co-detection of trace Pb(II) and Cd(II), *Sensors Actuators B Chem.* 273 (2018) 1146–1155. doi:10.1016/J.SNB.2018.06.104.
- [92] I. Cesarino, É.T.G.T.G. Cavaleiro, C.M.A.M.A. Brett, Simultaneous determination of cadmium, lead, copper and mercury ions using organofunctionalized SBA-15 nanostructured silica modified graphite -polyurethane composite electrode, *Electroanalysis.* 22 (2010) 61–68. doi:10.1002/elan.200900167.

- [93] G.A. Tsirlina, The role of supporting electrolyte in heterogeneous electron transfer, *J. Solid State Electrochem.* 21 (2017) 1833–1845. doi:10.1007/s10008-017-3669-1.
- [94] A. Kawde, A. Ismail, A.R. Al-Betar, O. Muraza, Novel Ce-incorporated zeolite modified-carbon paste electrode for simultaneous trace electroanalysis of lead and cadmium, *Microporous Mesoporous Mater.* 243 (2017) 1–8. doi:10.1016/j.micromeso.2017.02.008.
- [95] Z. Li, L. Chen, F. He, L. Bu, X. Qin, Q. Xie, S. Yao, X. Tu, X. Luo, S. Luo, Square wave anodic stripping voltammetric determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} at bismuth-film electrode modified with electroreduced graphene oxide-supported thiolated thionine, *Talanta.* 122 (2014) 285–292. doi:10.1016/j.talanta.2014.01.062.
- [96] I. Cesarino, G. Marino, J.D.R. Matos, É.T.G. Cavaleiro, Using the organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica as a carbon paste electrode modifier: Determination of cadmium ions by differential anodic pulse stripping voltammetry, *J. Braz. Chem. Soc.* 18 (2007) 810–817. doi:10.1590/S0103-50532007000400021.
- [97] I.R.C. Vulcano, J.N. Silveira, E.M. Alvarez-Leite, Teores de chumbo e cádmio em chás comercializados na região metropolitana de Belo Horizonte, *Rev. Bras. Ciências Farm.* 44 (2008) 425–431. doi:10.1590/S1516-93322008000300012.
- [98] I. Cesarino, G. Marino, E.T.G. Cavaleiro, A novel graphite-polyurethane composite electrode modified with thiol-organofunctionalized silica for the determination of copper ions in ethanol fuel, *Fuel.* 89 (2010) 1883–1888. doi:10.1016/j.fuel.2009.11.037.