



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA



USO DA VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA E UM ELETRODO DE
DIAMANTE DOPADO COM BORO NO ESTUDO DE PROCESSOS
REDOX DE COMPOSTOS AROMÁTICOS

ELIEZER DE OLIVEIRA ALVES

ORIENTADOR: PROF. DR. ROMEU CARDOZO ROCHA FILHO

COORIENTADOR: DR. JHONYS MACHADO DE FREITAS

SÃO CARLOS

2020

ELIEZER DE OLIVEIRA ALVES

USO DA VOLTAMETRIA DE ONDA QUADRADA E UM ELETRODO DE
DIAMANTE DOPADO COM BORO NO ESTUDO DE PROCESSOS
REDOX DE COMPOSTOS AROMÁTICOS

Trabalho de
conclusão de curso
para a obtenção do
título de Bacharel em
Química pela
Universidade Federal
de São Carlos.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho

COORIENTADOR: Dr. Jhonys Machado de Freitas

SÃO CARLOS

2020

*Para minha mãe, Tereza,
cujo carinho e amor
são sempre presentes e fonte de inspiração.*

Agradeço,

Ao Dr. Jhonys Machado de Freitas, pela inestimável presença e dedicação durante todos os dias, além da amizade e paciência.

Ao Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho, pelas orientações e discussões em busca de melhora.

Ao Prof. Dr. Nerilso Bocchi, que em conjunto com o Prof. Dr. Romeu Cardozo Rocha Filho me possibilitaram a oportunidade de fazer parte do LaPE.

Ao Prof. Dr. José Mario de Aquino, pela recepção no LaPE e ajuda no estudo da melamina.

Ao amigo Carlos Fernandes, pelo companheirismo e amizade formada.

Aos amigos do LaPE, pelas conversas durante o café e as ajudas durante a pesquisa.

Aos amigos da graduação, que sempre me incentivaram a seguir em frente.

Sumário

Resumo.....	6
1. Introdução.....	7
1.1. Eletrodos de Diamante Dopado com Boro.....	7
1.2. Voltametria de Onda Quadrada.....	9
1.2.1. Aspectos Teóricos da SWV.....	12
1.3. Moléculas Aromáticas.....	13
1.3.1. Características Eletrônicas de Moléculas Aromáticas.....	13
1.3.2. Compostos Heterocíclicos Aromáticos.....	14
2. Objetivos.....	15
3. Efeito da Corrente Direta e Inversa: O Processo Irreversível do Aspartame.....	15
4. A Análise da Frequência: O Transporte de Massa no Processo Redox do Propranolol.....	17
5. Efeito do pH: Os Elétrons e Prótons Envolvidos no Processo Redox da Codeína.....	18
6. Incremento de Varredura e Amplitude.....	19
7. Estudo em Andamento: A Investigação do Processo Redox da Melamina sobre um BDDE.....	20
7.1. A Relação entre pK_a e o Potencial de Pico no Processo Redox da Melamina.....	21
7.2. O Efeito da Frequência na Corrente de Pico.....	22
8. Considerações Finais.....	22
9. Referências Bibliográficas.....	24

RESUMO

Este trabalho apresenta conceitos usuais e exemplos relatados na literatura sobre os estudos dos processos redox envolvendo eletrodos de diamante dopado com boro em aplicações da técnica de Voltametria de Onda Quadrada no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos. Ao analisar as conclusões apresentadas nos trabalhos escolhidos, foi verificada a necessidade de abordar tais estudos de forma mais explícita. Para isso, foi elencada uma série de ensaios realizados durante o desenvolvimento de novos métodos para a determinação de compostos aromáticos. Estes ensaios foram escolhidos de modo a formar a ligação entre o resultado experimental obtido e os modelos teóricos vigentes abordados. A apresentação individual de cada ensaio para investigação de processos redox foi escolhida com o objetivo de facilitar a compreensão dos aspectos teóricos abordados neste trabalho e das respectivas aplicações experimentais. Além dos exemplos, são também apresentados alguns resultados experimentais obtidos no desenvolvimento de um novo método eletroanalítico para a detecção de melamina. Estes resultados foram obtidos durante a elaboração desta monografia. Espera-se que este material seja capaz de orientar com simplicidade alunos e pesquisadores nas avaliações de diferentes aspectos de processos redox, presentes na determinação de compostos aromáticos com o uso de Voltametria de Onda Quadrada e eletrodos de diamante dopado com boro.

1. Introdução

1.1. Eletrodos de Diamante Dopado com Boro

Com o estabelecimento da tecnologia para a produção de filmes finos de diamante sintéticos pela técnica de deposição química de vapor¹ (“CVD”, do Inglês, *chemical vapor deposition*), surgiu o interesse no desenvolvimento de filmes de diamante com características semicondutoras. Os primeiros relatos sobre o crescimento por CVD de filmes de diamante dopado com boro a baixas pressões ocorreram em 1973, pela mistura de B₂H₆ e CH₄ utilizando grãos de diamante como substrato.¹

Nos anos 90, foi estabelecida a produção em grande escala de eletrodos de diamante dopado com boro para a aplicação na Eletroquímica². Os filmes de diamante utilizados com esse propósito possuem teores de boro variando entre 1000 e 25000 ppm.³ As propriedades condutoras do filme obtido aumentam com o crescimento do teor de boro, indo de material com propriedades dielétricas até a condução semimetálica. Na montagem do eletrodo, um dos parâmetros importantes é o estabelecimento do contato elétrico, em geral ôhmico, entre o filme e um substrato com baixa resistividade. São encontrados diferentes tipos de substratos, como gálio/índio, gálio, titânio, ouro e, mais comumente, silício dopado.⁴

Para o funcionamento adequado do eletrodo, deve existir isolamento de todas as partes que não devem entrar em contato com a solução analisada. O filme de diamante deve ter sua borda totalmente vedada, ou deve ser embutida em um material inerte adequado, para que somente a superfície do diamante dopado fique exposta à solução, de modo que esta não infiltre por eventuais orifícios e alcance o material usado como suporte. Com esse fim, anéis denominados *o-rings* são utilizados para delimitar a área de exposição do filme de diamante.

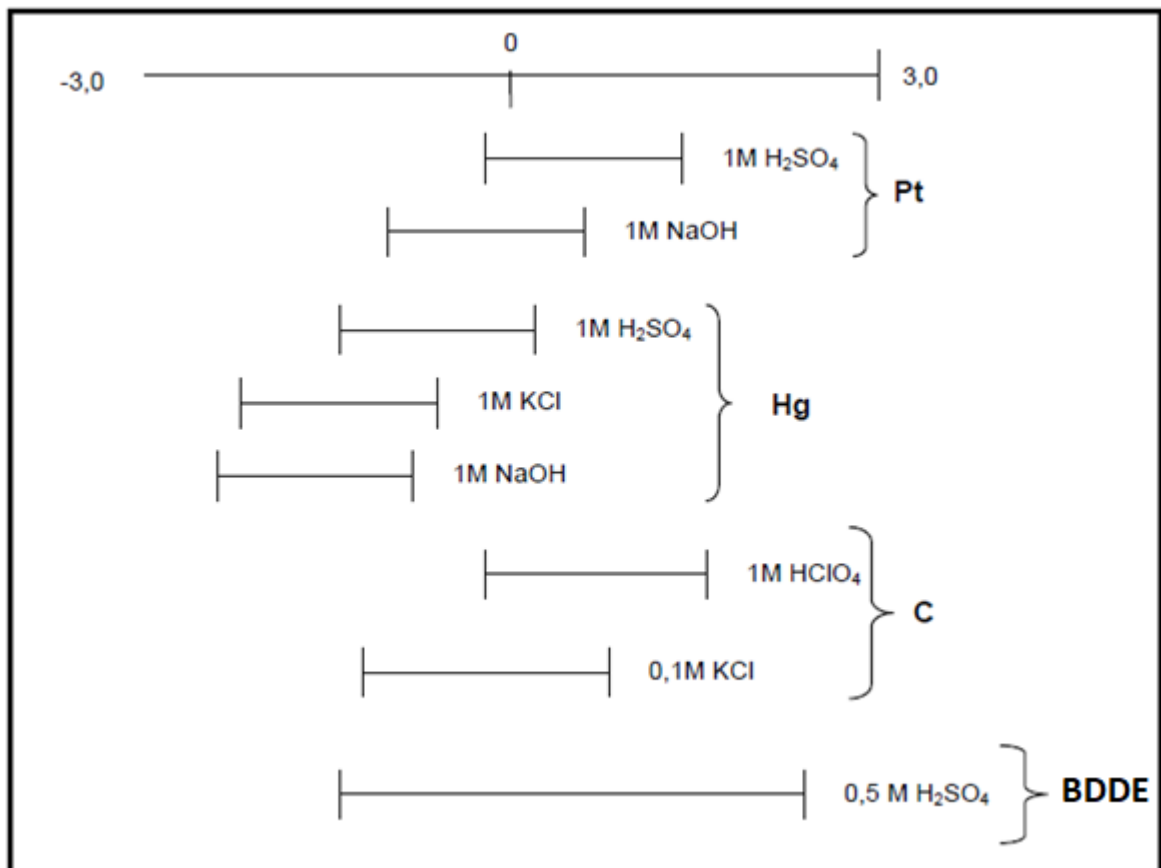
Eletrodos de diamante dopados com boro (“BDDE”, do inglês *Boron Doped Diamond Electrode*) possuem propriedades eletroquímicas chamativas, frente a outros eletrodos de carbono tais como o carbono vítreo e a pasta de carbono.^{5,6} Entre elas, destacam-se:

- Estabilidade química a corrosão em meios agressivos;
- Baixa e estável corrente de fundo;
- Estabilidade morfológica e microestrutural a altas temperaturas e densidades de corrente;

- Fraca adsorção de moléculas (baixa tendência de desativação ou envenenamento);
- Estabilidade de resposta em longo prazo;
- Ampla janela de potencial em meio aquoso e não aquoso.

Na Figura 1 pode-se observar uma comparação entre a janela de potencial do BDDE frente a outros eletrodos em meio aquoso. O alto potencial da reação de desprendimento de oxigênio (RDO) permite a investigação de propriedades eletroquímicas de moléculas com elevados potenciais de oxidação, sem interferência da corrente proveniente da reação de oxidação da água, a RDO.

Figura 1: Comparação da janela de potencial do BDDE com outros eletrodos em diferentes eletrólitos suporte em meio aquoso (C representa o eletrodo de carbono vítreo). Fonte: 7.



A partir da Figura 1, convém observar que em meio de eletrólito ácido o BDDE, apresenta a maior janela de potencial de trabalho (~3 V) frente aos demais eletrodos. Pode-se observar que o eletrodo de Hg proporciona uma janela de potencial maior no

sentido catódico, porém este eletrodo, quando em meio ácido, possui um potencial limite de redução do eletrólito comparável ao do BDDE, o que demonstra, mais uma vez, a ampla faixa de potencial em relação aos eletrodos tradicionais.

1.2. Voltametria de Onda Quadrada

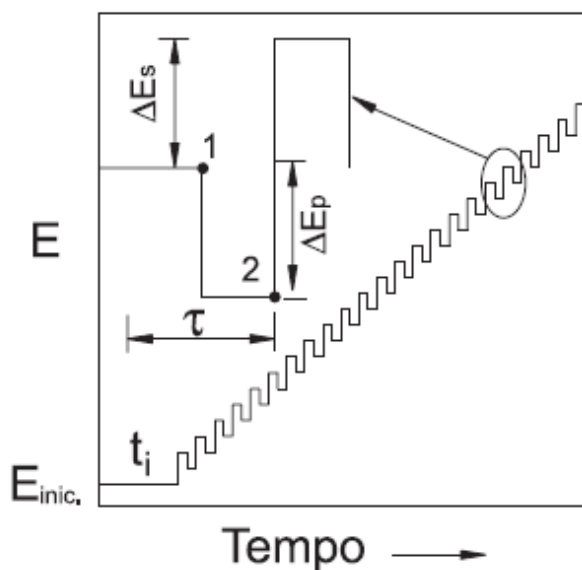
Na Eletroanalítica emprega-se um grupo de técnicas e métodos qualitativos e/ou quantitativos baseados na obtenção de sinais referentes a alguma propriedade elétrica de uma substância ou analito em uma célula eletroquímica. A capacidade das técnicas eletroanalíticas em fornecer limites de detecção baixos e grande quantidade de informações garante a estas técnicas amplas faixas de aplicação, como no monitoramento ambiental, controle de qualidade e análises biomédicas.⁸ Do ponto de vista econômico, a instrumentação utilizada é relativamente mais barata que as utilizadas em outras técnicas, como, por exemplo, aquelas empregadas na espectroscopia e nas cromatografias líquidas ou gasosa. Essas vantagens levaram a um aumento significativo do interesse no desenvolvimento de métodos eletroanalíticos nas últimas décadas.⁸

Dentre as técnicas eletroanalíticas empregadas atualmente, a Voltametria de Onda Quadrada ("SWV", do Inglês, *Square-Wave Voltammetry*) vem obtendo destaque desde de seu início, na década de 1950,^{9,10} sendo uma das técnicas de pulso mais rápidas e sensíveis entre todas as outras, com limites de detecção comparáveis aos obtidos por métodos cromatográficos e espectroscópicos.⁹ Historicamente, o desenvolvimento da SWV se iniciou com os estudos de Baker sobre a aplicação de pulsos de potencial em um eletrodo gotejante de mercúrio.^{9,10} Tais estudos levaram à formulação da Polarografia de Onda Quadrada. Esta técnica possuía desvantagens para seu uso analítico, como sensibilidade limitada e, principalmente, a presença de ruídos originados por fontes diversas. A solução encontrada por Baker para esses problemas foi modificar a frequência de aplicação da onda quadrada, assim como utilizar uma variação mais rápida na rampa de potencial, levando a uma resposta de corrente-potencial otimizada, com melhoras no limite de detecção. Porém, os ruídos ainda permaneciam como uma barreira para seu uso analítico.^{9,11}

Em 1969, Ramaley e Krause,^{11,12} baseados nos resultados de Baker, substituíram o eletrodo gotejante de mercúrio por eletrodos estacionários. Esta mudança eliminou parte dos ruídos. Na busca por melhorias, eles também modificaram a rampa linear de potencial por uma rampa de potencial na forma de escada; dessa forma, surgiu a Voltametria de Onda Quadrada. Na metodologia proposta por Ramaley e Krause, as medidas de corrente eram realizadas próximas ao centro do pulso de aplicação de potencial, causando no sinal um acréscimo indesejado proveniente da corrente capacitiva, a corrente gerada pelo carregamento/descarregamento da dupla camada elétrica. Para aplicações analíticas, um sinal ideal deve conter apenas a corrente faradaica, que é a corrente gerada pelo processo redox do analito na superfície do eletrodo.

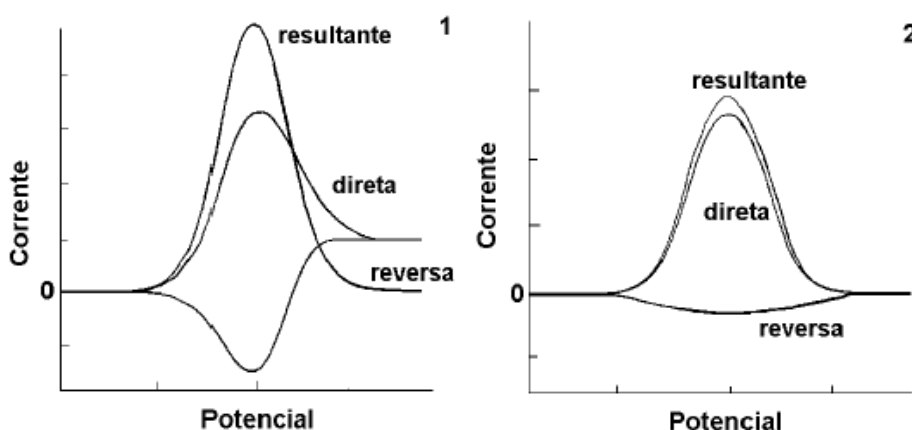
Em 1977, Christie, Turner e Osteryoung^{13,14} dedicaram-se a resolver as limitações da SWV. Seus trabalhos voltaram-se para a realização das medidas de corrente ao final da aplicação do pulso de potencial, possibilitando uma diminuição das contribuições provenientes da corrente capacitiva, além de permitir que as varreduras de corrente em função dos pulsos de potencial aplicados fossem feitas em velocidades superiores a 100 mV s^{-1} , sendo este o modelo mais atual de SWV. A Figura 2 mostra a forma de aplicação do pulso para esta técnica, que consiste em uma onda simétrica (amplitude de pulso de potencial ΔE_p) sobreposta a uma “escada de potenciais” com incremento de varredura de potencial ΔE_s . O período é representado por τ . A frequência de aplicação dos pulsos de potencial, $2/\tau$, é comumente designada por f , enquanto a largura do pulso, $\tau/2$, é designada por t_p .

Figura 2: Ilustração do modo de aplicação de potencial na SWV, onde t_i se refere a um tempo inicial de polarização onde não ocorre reação redox (para o significado dos outros símbolos, vide texto). Fonte: 9.



As correntes elétricas são amostradas ao final dos pulsos diretos (sentido da varredura) e reversos (sentido oposto a varredura). O sinal é dado como uma intensidade da corrente resultante ($I = I_d - I_r$), ou seja, obtido diferencialmente. Os voltamogramas teóricos obtidos para sistemas reversíveis e irreversíveis, são apresentados na figura 3.

FIGURA 3: Voltamogramas teóricos obtidos para sistemas (1) reversível e (2) irreversível. Fonte: 9.



1.2.1. Aspectos Teóricos da SWV

Dois grupos se destacaram no desenvolvimento teórico da SWV, o grupo de Janet Osteryoung e o grupo de Milivoj Lovric.⁹ As conclusões destes grupos estão presentes em diversas publicações, facilitando o uso da técnica e a análise dos resultados obtidos.

O estudo inicial da SWV foi realizado através de cálculos teóricos, utilizando a simulação de reações redox que podiam ser reversíveis, quase-reversíveis e irreversíveis, além de considerar a possibilidade de adsorção de reagentes e/ou produtos na superfície do eletrodo. O resultado obtido teoricamente permite a obtenção de informações sobre o número de elétrons envolvidos no processo redox, além de sobre a cinética dos processos.

As conclusões gerais podem ser resumidas da seguinte maneira:⁹

- a) Quando não ocorre adsorção da espécie eletroativa na superfície do eletrodo, a intensidade da corrente de pico para sistemas reversíveis é maior que para sistemas irreversíveis, desde que o coeficiente de transferência de carga (α) seja considerado igual a 0,5. Isso ocorre porque a corrente resultante é a diferença entre as correntes direta e inversa, logo quanto maior a reversibilidade da reação, maior é a contribuição da corrente inversa, causando um aumento significativo na corrente resultante. A equação 1 mostra que para o caso de reações irreversíveis, sem adsorção de reagente ou produto, a corrente resultante é quase coincidente com o valor da corrente direta.

$$I_r = I_d - I_i \quad (1)$$

- b) Em caso de reações totalmente irreversíveis, a corrente de pico (I_p) obedece a uma relação linear com a frequência (f) de aplicação dos pulsos de potencial. Mas, no caso de reações reversíveis, a corrente de pico tem relação linear com a raiz quadrada da frequência, desde que ocorra adsorção do produto e do reagente.^{9,10,15} As equações 2 e 3 representam as correntes de pico obtidas nestas condições, isto é, para reações totalmente irreversíveis, com reagente, ou reagente e produto adsorvido, e

para reações reversíveis, com produto e reagente adsorvidos, respectivamente.

$$I_p = kf \quad (2)$$

$$I_p = kf^{1/2} \quad (3)$$

Para reações quase-reversíveis, I_p e f não possuem relação linear.

As equações desenvolvidas por Lovric e Osteryoung são essenciais para a investigação dos processos redox estudados.

1.3. Moléculas aromáticas

O primeiro uso do termo “aromático”, como uma característica química, ocorreu em um artigo de 1855.^{16,17} Muitos dos exemplos antigos de compostos aromáticos possuíam aromas característicos, como o benzeno e o tolueno. Essa propriedade fortaleceu o termo aromático para essa classe de compostos, e ele permaneceu mesmo com a descoberta das propriedades eletrônicas que hoje são o critério para classificação de moléculas como aromáticas.¹⁸

1.3.1. Características Eletrônicas de Moléculas Aromáticas

Um composto aromático contém um conjunto de características específicas, quanto às ligações covalentes entre os átomos constituintes:

1. Um sistema π conjugado, em geral um arranjo que alterna ligações duplas e ligações simples;
2. Estrutura coplanar, com todos os átomos do arranjo aromático presentes no mesmo plano;
3. Átomos contribuintes presentes em ao menos um anel;
4. Um número ímpar de pares de elétrons π no centro aromático.

Esta última característica pode ser representada pela regra de Hückel, que se enuncia da seguinte maneira: para ser aromática, uma molécula deve possuir necessariamente $4n + 2$ elétrons π .

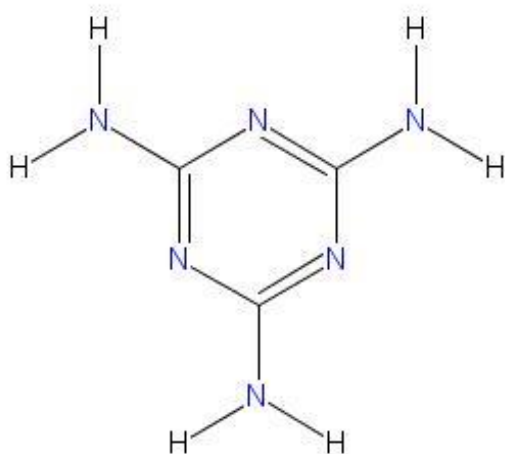
Moléculas aromáticas, em geral, apresentam estabilidade química acima do esperado, quando não se leva em conta o efeito da deslocalização eletrônica. Compostos aromáticos reagem em reações de substituição aromática eletrofílica e substituição aromática nucleofílica, mas, devido a sua estabilidade adicional, não participam de reações de adição eletrofílica, como é esperado para moléculas com ligações duplas carbono-carbono.

1.3.2. Compostos Heterocíclicos Aromáticos

Em compostos aromáticos heterocíclicos, um ou mais elementos presentes no sistema aromático não são carbono. Isso pode diminuir a aromaticidade do anel e aumentar a sua reatividade. No caso da piridina, por exemplo, o número de elétrons π vindos de ligações duplas no anel é 6, configurando a condição necessária para a aromaticidade pela regra de Huckel. A piridina atua como uma base de Brønsted-Lowry pela capacidade de utilizar seu par de elétrons presente no nitrogênio para atacar prótons ácidos presentes no meio.

Uma série de compostos aromáticos heterocíclicos são de interesse na indústria e, portanto, também do controle de qualidade. A Figura 4 apresenta a melamina, um composto aromático heterocíclico que recebe atenção desde 2008, quando veio a público um grande caso de adulteração de alimentos.

Figura 4: Estrutura da melamina.



2. Objetivos

O principal objetivo deste texto é apresentar as interpretações de resultados obtidos em diferentes trabalhos já apresentados com o emprego da Voltametria de Onda Quadrada, utilizando um eletrodo de diamante dopado com boro na investigação de processos redox de compostos aromáticos. As aplicações selecionadas servem como meio de apresentar as interpretações comumente feitas dos processos redox envolvendo: um eletrodo de diamante dopado com boro, a voltametria de onda quadrada e compostos aromáticos.

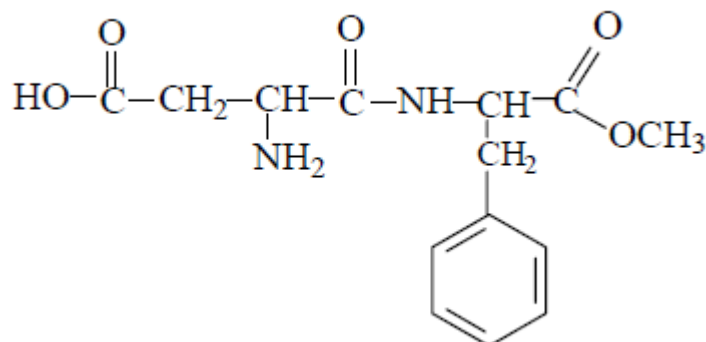
Será apresentado também um estudo experimental realizado e em desenvolvimento, que busca adicionar à bibliografia existente mais um uso destes três elementos: uma forma viável e eficiente de detecção e quantificação da melamina, um composto de interesse na saúde e economia, investigando o processo redox envolvido.

3. Efeito das Correntes Direta e Inversa: O Processo Irreversível do Aspartame

O modelo aceito da SWV⁹ indica que para uma reação irreversível a corrente inversa medida deve ser muito pequena, ou até mesmo nula, sendo composta praticamente pela corrente de fundo (Figura 3).

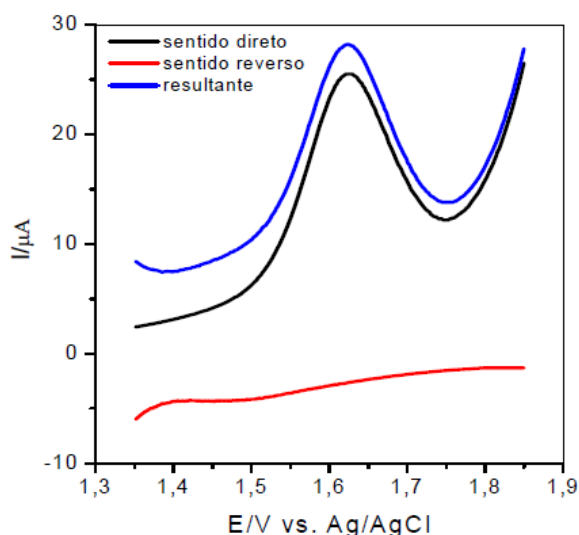
Medeiros (2007) utilizou o eletrodo de diamante dopado com boro para a determinação de aspartame (vide Figura 5) em produtos dietéticos. Entre os métodos citados na literatura existente para a análise de aspartame até a publicação de Medeiros (2007) estavam: cromatografia líquida de alta eficiência,¹⁹ cromatografia gasosa,²⁰ eletroforese capilar²¹ e métodos amperométricos e potenciométricos.²² Na busca por uma técnica rápida, e de boa seletividade para determinação de aspartame, com baixo tempo de análise e baixo custo instrumental, a SWV foi selecionada como técnica voltamétrica adequada, em conjunto com um BDDE como eletrodo de trabalho para este fim.

Figura 5: Estrutura do aspartame. Fonte: 7, p. 4.



Ao verificar a resposta obtida em relação a corrente direta e inversa na SWV com o eletrodo BDDE, foi observada uma corrente resultante composta, praticamente, apenas pela corrente direta. O voltamograma é apresentado na Figura 6.

Figura 6: Voltamogramas de onda quadrada para o aspartame $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (parâmetros da SWV: $f = 10 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 40 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$). Fonte: 7, p. 44.

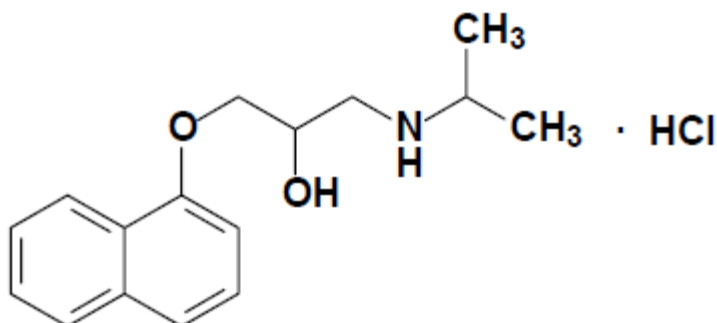


A análise das correntes obtidas na SWV serve como um indicativo sobre o tipo de processo redox envolvido entre o analito e o eletrodo de trabalho. Tal análise é de grande utilidade no estudo sobre a reversibilidade do processo. Na investigação do processo do aspartame, é observável que a corrente total é quase composta exclusivamente pela corrente direta, evidenciando a forte característica de um processo irreversível, como indica o modelo da SWV.⁹

4. A Análise da Frequência: O Transporte de Massa no Processo Redox do Propranolol

O propranolol é utilizado para o tratamento de pressão alta, entre outros usos na Medicina. Presente na lista de medicamentos essenciais da Organização Mundial da Saúde (“WHO”, do Inglês “*World Health Organization*”), é alvo de grande interesse econômico e estudos na área da saúde. A estrutura do cloridrato de propranolol é apresentada na Figura 7.

Figura 7: Estrutura do cloridrato de propranolol. Fonte: 23, p. 9.



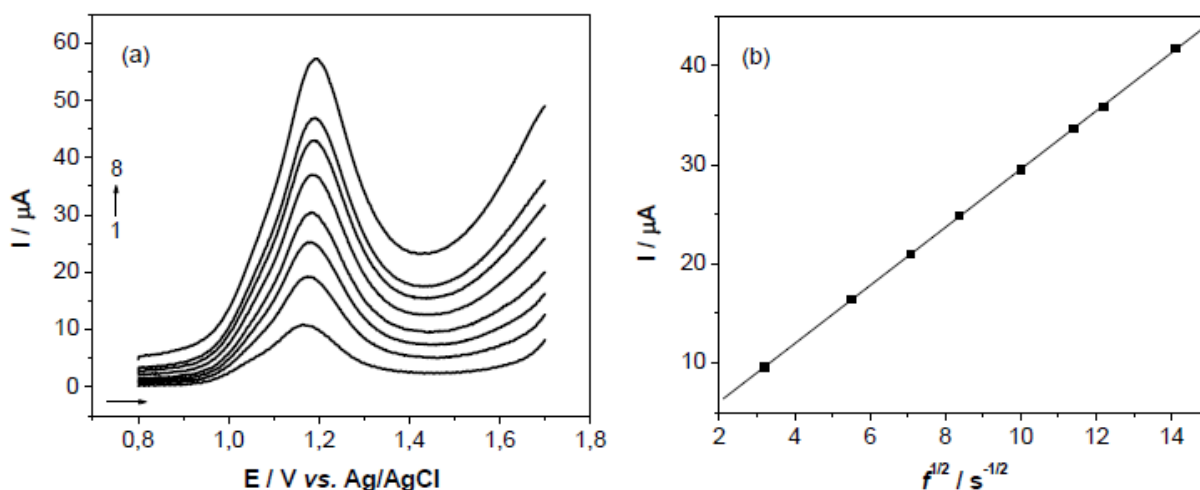
O modelo admitido da SWV⁹ pode indicar qual o fenômeno de transporte de massa que atua predominantemente em reações totalmente irreversíveis. A equação 4 indica como a corrente de pico varia com a frequência, em relação a uma reação irreversível com transporte de massa controlado por difusão.

$$I_p = kf^{1/2} \quad (4)$$

Sartori (2009) investigou o uso da SWV como maneira de formular um método de quantificação do propranolol empregando o BDDE.²³ Ao investigar o efeito da frequência de aplicação do pulso de potencial, verificou que a corrente de pico obedecia a uma relação linear com a raiz da frequência, com a corrente resultante

sendo majoritariamente formada pela corrente direta de varredura. O voltamograma obtido neste estudo é apresentado na Figura 8.

Figura 8: (a) Variação da frequência de aplicação dos pulsos de potencial nos voltamogramas de propranolol $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em H_2SO_4 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (parâmetros da SWV: $\Delta E_p = 40 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 2 \text{ mV}$). Frequências: (1) 10, (2) 30, (3) 50, (4) 70, (5) 100, (6) 130, (7) 150, (8) 200 s^{-1} . (b) Dependência da corrente de pico com a raiz quadrada da frequência de aplicação dos pulsos de potencial. Fonte: 23, p. 53.



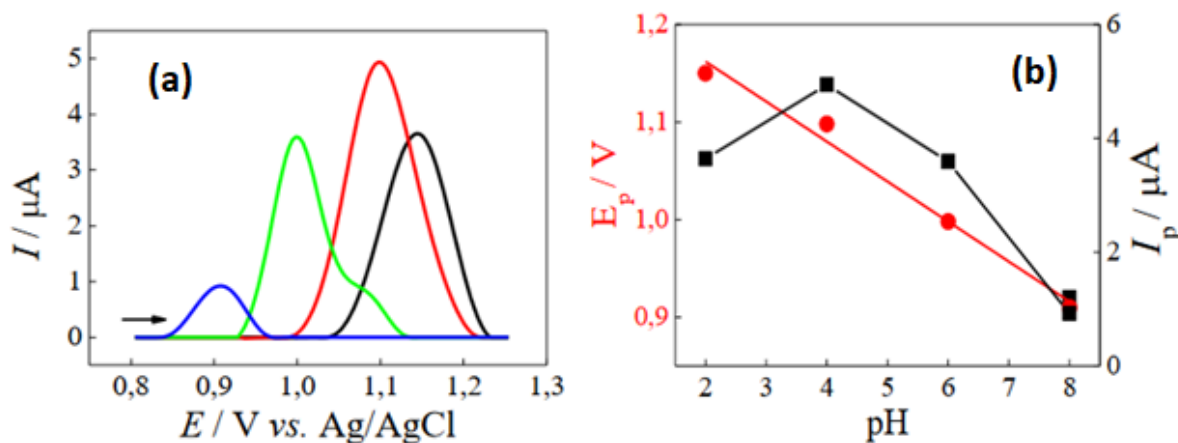
De acordo com a equação 4, a dependência identificada no estudo de Sartori (2009)²³ mostra que, no processo redox irreversível estudado, o transporte de massa é predominantemente controlado por difusão da espécie até o eletrodo.

5. Efeito do pH: Os Elétrons e Prótons Envolvidos no Processo Redox da Codeína

A codeína é utilizada no tratamento de dores, tosse e diarreia, e está presente na lista de medicamentos essenciais da WHO, assim como o propranolol. A literatura reporta que a reação redox da codeína envolve dois elétrons e dois prótons.²⁴

Santos (2015),²⁵ ao analisar o deslocamento do potencial de pico em relação à variação do potencial de pico na SWV com um BDDE, obteve o resultado apresentado na Figura 9.

Figura 9: (a) Voltamogramas de onda quadrada obtidos empregando-se o BDDE em diferentes valores de pH: 2,0 (—); 4,0 (—); 6,0 (—) e 8,0 (—) em solução de codeína 4,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton-Robinson 0,04 mol L^{-1} (parâmetros da SWV: $f = 70 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 4 \text{ mV}$). (b) Relações de E_p vs pH e de I_p vs pH. Fonte: 25.



A equação obtida, mostra que $E_p = 1,28 - 0,047 \text{ pH}$ ($r = 0,997$). Para uma reação que envolve 2 prótons e 2 elétrons, a variação do potencial em relação ao pH é dada pela equação 5, derivada da equação de Nernst:²⁶

$$E = E_{1/2} - (0,0592/2) \log\{[H_2A]/[A]\} - 0,0592 \text{ pH} \quad (5)$$

O valor teórico de 0,0592 V para o coeficiente angular de processos que envolvem dois prótons e dois elétrons apresentado na equação 5, segundo o autor do trabalho, está em boa concordância²⁵ com o valor de 0,047 V para a oxidação da codeína. Vale ressaltar, que o não é citada uma causa para o desvio encontrado entre o valor teórico e o valor experimental obtido no trabalho.

6. Incremento de Varredura e Amplitude

Entre os parâmetros da SWV, o incremento de varredura e a amplitude têm influência nos sinais de corrente obtidos, bem como na resolução dos picos no voltamograma. Entretanto, seu uso para a avaliação dos processos redox ainda é pouco explorado na literatura, e em geral tais parâmetros são utilizados empiricamente para a otimização do sinal analítico.

7. Estudo em Andamento: A Investigação do Processo Redox da Melamina sobre um BDDE

Neste trabalho, também são apresentados resultados obtidos no Laboratório de Pesquisas em Eletroquímica (LaPE) da Universidade Federal de São Carlos, Campus de São Carlos, onde estudos experimentais estão sendo realizados (ainda sem publicação) com o objetivo de apresentar uma metodologia de detecção e quantificação da melamina, utilizando SWV e um BDDE.

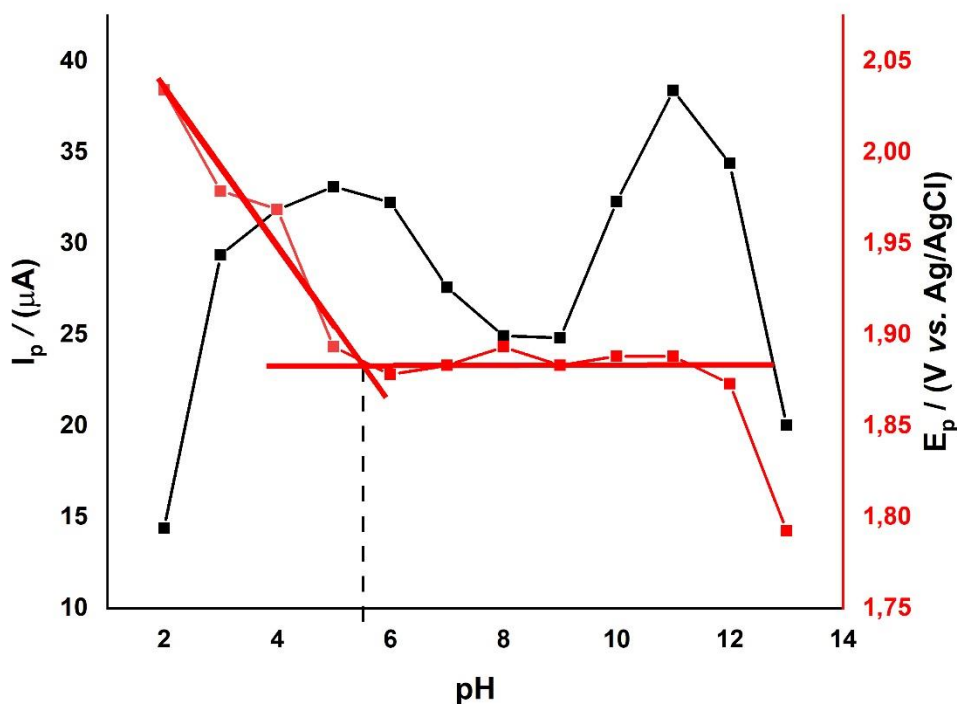
Como pode ser visto na Figura 4, a melamina ($C_3H_6N_6$, $M = 126,12 \text{ g mol}^{-1}$) é uma pequena molécula contendo 3 grupos amino. Geralmente, ela é encontrada na forma de cristais brancos.²⁷ Em 2007, aproximadamente 1,2 milhão de toneladas de melamina foi produzido mundialmente, sendo os principais produtores localizados na China e Leste Europeu.²⁸ A melamina é utilizada, geralmente, para a produção de plásticos, adesivos, laminados, tintas, retardantes de chama e misturas fertilizantes.²⁹ Também é um monômero comum na produção de plásticos utilizados para produtos de cozinha, como copos, pratos e talheres.³⁰ O polímero de melamina-formaldeído é considerado adequado para produtos que entram em contato com alimentos, devido a sua dureza, resistência ao calor e estabilidade em geral.³¹ Na produção de pesticidas, também é comum o uso de melamina, sendo ela metabolizada por duas famílias de bactérias presentes no solo, *Pseudomonas strain A* e *Klebsiella terrigena*, quando, por sucessivas reações de desaminação, formam amônia e dióxido de carbono.³²

Por possuir alto conteúdo de nitrogênio, ~66% em massa, a melamina tem sido ilegalmente adicionada a produtos alimentares com a finalidade de alterar a análise do conteúdo aparente de proteína, usualmente determinado pelo método de Kjeldahl.³³ A ingestão de melamina, está associada à formação de pedras nos rins, sendo que o caso mais chamativo de contaminação por melamina ocorreu em 2008, afetando cerca de 290 mil crianças, na China, com 6 mortes reportadas.³⁴ A WHO estabeleceu³⁵ um limite máximo diário de ingestão de melamina de $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$, para que não haja risco de problemas relacionado à saúde; desde então houve um grande aumento na busca por métodos analíticos rápidos e eficientes para a determinação de melamina em produtos alimentícios.

7.1. A Relação Entre o pK_a e o Potencial de Pico no Processo Redox da Melamina

Alguns dos resultados de experimentos voltamétricos (usando um BDDE) já realizados com a melamina em diferentes valores de pH, utilizando o tampão Britton-Robinson ajustado com NaOH $5,0 \text{ mol L}^{-1}$, são apresentados na Figura 10.

Figura 10: Variação da corrente de pico e do potencial de pico de oxidação em função do pH, para melamina $200 \mu\text{mol L}^{-1}$ em tampão Britton-Robinson $0,04 \text{ mol L}^{-1}$ (parâmetros da SWV: $f = 50 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E_p = 20 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 5 \text{ mV}$).



Podemos observar que por volta do $\text{pH} = 5,6$ ocorre uma mudança (ponto de inflexão) na curva de E_p vs. pH . Este ponto pode ser relacionado com o pK_a da melamina. Entre as diferentes espécies químicas presentes em solução, algumas se encontram na forma protonada, e outras na forma desprotonada, e cada espécie possui um potencial de oxidação diferente. Conforme o pH varia, a concentração de cada espécie se modifica e, quando o pH se iguala ao pK_a , ocorre uma mudança acentuada do comportamento da curva. Na faixa entre $\text{pH} = 6,0$ e $\text{pH} = 11,0$, o

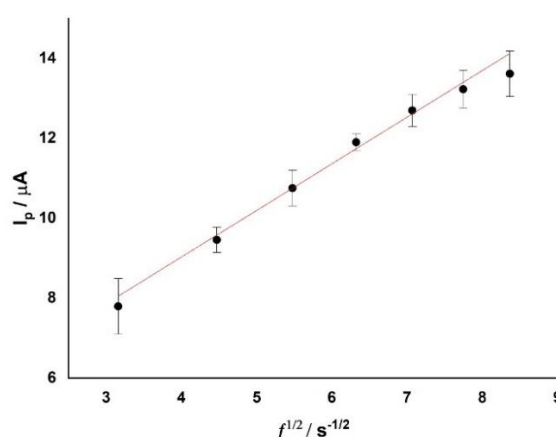
comportamento observado indica que o processo redox não envolve prótons, justificando porque o potencial de pico E_p não varia expressivamente neste intervalo. O coeficiente angular obtido para a faixa entre pH = 2,0 e pH = 5,6 é de 0,04331 V, possuindo desvio em relação ao valor de 0,0592 V da equação 5. Cabe então, a realização de estudos futuros para identificar os motivos desse desvio.

Vale destacar que no estudo foi selecionado o pH = 7,0 para os experimentos posteriores, visando buscar a aplicação em amostras de laticínios sem preparo prévio de amostra.

7.2. O Efeito da Frequência na Corrente de Pico

A avaliação do efeito da frequência, como uma ferramenta para avaliar o efeito do transporte de massa em um processo redox irreversível, também foi realizada no estudo da melamina. A Figura 11 apresenta a variação da corrente de pico (valores médios, $n = 3$) em função da raiz quadrada da frequência.

Figura 11: Corrente de pico normalizada em função da raiz quadrada da frequência em 10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 s^{-1} , para melamina 50 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (pH = 7,0) em tampão fosfato 0,04 mol L^{-1} (parâmetros da SWV: $\Delta E_p = 50 \text{ mV}$ e $\Delta E_s = 6 \text{ mV}$).



Os dados obtidos até o momento indicam que, na faixa entre 10 s^{-1} e 70 s^{-1} , a oxidação de melamina no BDDE segue um processo de transporte de massa preferencialmente difusional, visto que a corrente resultante é majoritariamente formada pela corrente direta, tal qual como foi apresentada na avaliação do processo de transporte de massa do propranolol.²³

Cabe destacar que a pesquisa busca o desenvolvimento de um método simples, rápido e eficiente de determinação de melamina em laticínios, visando apresentar uma alternativa aos métodos vigentes.

8. Considerações Finais

BDDEs têm ganhado espaço na Eletroanalítica, principalmente por apresentarem baixo grau de adsorção e ampla janela de potencial. Na investigação de moléculas que só se oxidam em valores bastante positivos do potencial de eletrodo, BDDEs têm tido ampla aplicação. Aliado à SWV, permitem a investigação dos processos redox, sendo uma ferramenta excelente para a formulação de propostas mecanísticas sobre os processos.

A natureza dos processos redox, em relação ao fenômeno de transporte de massa majoritário e aos parâmetros cinéticos envolvidos, pode ser investigada pela combinação da SWV com um BDDE, permitindo um estudo específico de tais propriedades do sistema redox. A literatura contendo esses elementos vem crescendo desde o primeiro uso de um BDDE para fins analíticos,³⁶⁻⁴¹ e tende a aumentar nos próximos anos, visto os resultados reportados para compostos aromáticos, presentes em quase todos os setores da química.

A utilização das ferramentas adequadas, de fácil acesso e manuseio, como BDDEs e a SWV, tem grande potencial para o desenvolvimento de novos métodos para o controle de qualidade e de uso forense de compostos aromáticos, devendo ganhar uma maior expansão na literatura, como apresentado, por exemplo, no estudo em andamento para a investigação do processo redox e determinação da melamina.

9. Referências Bibliográficas

1. BARROS, R. C. M.; RIBEIRO, M. C.; AN-SUMODJO, P.T.; JULIÃO, M. S. S.; SERRANO, S. H. P.; FERREIRA, N. G. Filmes de diamante CVD dopado com boro. Parte 1. Histórico, produção e caracterização, *Química Nova*, Vol. 28, 317-325, 2005.
2. ALFARO, M. A. Q.; FERRO, S.; HUITLE, C. A. M.; VONG, M. Y. Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of Brazilian Chemical Society*, Vol. 17, 227-236, 2000.
3. PEDROSA, V. A. *Estudos das Potencialidades do Eletrodo de Diamante nas Determinações Eletroanalíticas de Pesticidas e Compostos Correlatos*. São Carlos, programa de Pós-Graduação em Química – USP, 2005 Tese de doutorado, 131p.
4. PLESKOV, Y. V. Electrochemistry of diamond: a review. *Russian Journal of Electrochemistry*, Vol. 38, 1411-1429; 2002.
5. PANIZZA, M.; CERISOLA, G. Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, Vol. 51, 191-199, 2005.
6. HUPERT, M.; MUCK, A.; WANG, J.; STOTTER, J.; CVAKOVA, Z.; HAYMOND, S.; SHOW, Y.; SWAIN, G. M. Conductive diamond thin-films in electrochemistry. *Diamond and Related Materials*, Vol. 12, 1940-1949; 2003.
7. MEDEIROS, R. A. *Determinação Voltamétrica de Aspartame e Ciclamato de Sódio em Produtos Dietéticos Empregando um Eletrodo de Diamante Dopado com Boro*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, p. 18. 2007.
8. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J. & NIEMAN, T. A. *Princípios de Análise Instrumental*. 5ª edição. São Paulo: Editora Bookman, 2002, cap. 25.
9. SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. *Química Nova*, Vol. 26, 81-89, 2003.
10. OSTERYOUNG, J.; OSTERYOUNG, R. Square wave voltammetry. *Analytical chemistry*. Vol. 57, 101A – 110A, 1985.
11. RAMALEY, L.; KRAUSE, Jr. M. S. Analytical application of square wave voltammetry. *Analytical Chemistry*. Vol. 41, 1365-1369, 1969.
12. RAMALEY, L.; KRAUSE, Jr. M. S. Theory of square wave voltammetry. *Analytical Chemistry*. Vol. 41, 1362-1365, 1969.
13. CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry at the dropping mercury electrode: theory. *Analytical Chemistry*. Vol. 49, 1899-1903, 1977.

14. CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry at the dropping mercury electrode: experimental. *Analytical Chemistry*. Vol. 49, 1904-1908, 1977.
15. LOVRIC, M.; KOMORSKY-LOVRIC, S. Square wave voltammetry of an adsorbed reactant. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. Vol. 248, 239-253, 1988.
16. HOFMANN, A. W. On insolinic acid. *Proceedings of the Royal Society*. 8: 1–3. 1855.
17. ROCKE, A. J. It began with a daydream: the 150th anniversary of the Kekulé benzene structure. *Angew. Chem. Int. Ed.* Vol. 54, 46–50, 2015
18. McMURRY, J. (2007). *Organic Chemistry*. 7^a ed. Pacific Grove: Brooks-Cole, 2007. p. 515.
19. GIBBS, B. F.; ALLI, I.; MULLIGAN, C. N. Simple and rapid high-performance liquid chromatographic method for the determination of aspartame and its metabolites in foods, *Journal of Chromatography A.*, Vol. 725, 372-377, 1996.
20. GALLETTI, G. C.; CHIAVARI, G.; BOCCHINI, P. Thermal decomposition products of aspartame as determined by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol. 32, 137-151, 1995.
21. WALKER, J. C.; ZAUGG, S. E.; WALKER, E. B. Analysis of beverages by capillary electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, Vol. 781, 481-485, 1997.
22. VILLARTA, R. L.; SULEIMAN, A. A.; GUILBAULT, G. G. Amperometric enzyme electrode for the determination of aspartame in diet food. *Microchemical Journal*, Vol. 48, 60-64, 1993.
23. SARTORI, E. J. R. *Determinação Voltamétrica de Analitos de Interesse Farmacêutico Utilizando um Eletrodo de Diamante Dopado com Boro*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2009.
24. ENSAFI, A.A.; AHMADI, N.; REZAEI, B. & ABARGHOUI, M.M. A new electrochemical sensor for the simultaneous determination of acetaminophen and codeine based on porous silicon/palladium nanostructure. *Talanta*, Vol. 134, 745-753, 2015.
25. SANTOS, A. M. *Desenvolvimento de Procedimentos Eletroanalíticos para a Determinação Simultânea de Analgésicos em Formulações Farmacêuticas e Fluidos Biológicos Empregando o Eletrodo de Diamante Dopado com Boro*. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2015. p. 34.
26. WALCZAK, M. M.; DRYER, D. A.; JACOBSON, D. D.; FOSS, M. G.; FLYNN, N. T. pH-Dependent redox couple: illustrating the Nernst equation using cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, Vol. 74, 1195-1197, 1997.

27. LIU, Y.; TODD, E.E.D.; ZHANG, Q.; SHI, J. R.; LIU, X.J. Recent developments in the detection of melamine. *Journal of Zhejiang University, Science, B*, Vol. 13, 525-532. 2012.
28. BIZZARI, S.; YOKOSE, K. Melamine. In: *Chemical Economics. Handbook*. Menlo Park: SRI Consulting, 2008.
29. ZHANG, J.; LEWIN, M.; PEARCE, E.; ZAMMARANO, M.; GILMAN, J. W. Flame retarding polyamide 6 with melamine cyanurate and layered silicates. *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 19, 928-936. 2008.
30. LIANG, R. N.; ZHANG, R. M.; QIN, W. Potentiometric sensor based on molecularly imprinted polymer for determination of melamine in milk. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, Vol. 141, 544-550. 2009.
31. DE FATIMA POCAS, M.; HOGG, T. Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review. *Trends in Food Science & Technology*, Vol. 18, 219-230. 2007.
32. SHELTON, D. R.; KARNS, J. S.; McCARTY, G. W.; DURHAM, D. R. Metabolism of melamine by *Klebsiella terrigena*. *Applied and Environmental Microbiology*, Vol. 63, 2832-2835. 1997.
33. KIM, C. W.; YUN, J. W.; BAE, I. H.; LEE, J. S.; KANG, H. J.; JOO, K. M.; JEONG, H. J.; CHUNG, J. H.; PARK, Y. H.; LIM, K. M. Determination of spatial distribution of melamine/cyanuric acid crystals in rat kidney tissue by histology and imaging matrix assisted laser desorption/ionization quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Chemical Research in Toxicology*, Vol. 23, 220-227. 2010.
34. ZHOU, Q.; LIU, N.; QIE, Z.; WANG, Y.; NING, B.; GAO, Z. Development of gold nanoparticle-based rapid detection kit for melamine in milk products. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 59, 12006–12011, 2011.
35. WORLD HEALTH ORGANIZATION. *International Experts Limit Melamine Levels in Food*. Geneva: WHO; 2010 [acesso em 19 de maio de 2020]. Disponível em: https://www.who.int/mediacentre/news/releases/2010/melamine_food_20100706/en/
36. PECKOVÁ, K.; MUSILOVÁ, J.; BAREK, J. Boron-doped diamond film electrodes—New tool for voltammetric determination of organic substances. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, Vol. 39, 148-172, 2009.
37. BALUCHOVÁ, S.; DANHEL, A.; DEJMKOVÁ, H.; OSTATNÁ, V.; FOJTA, M.; SCHWARZOVÁ-PECKOVÁ, K. Recent progress in the applications of boron doped diamond electrodes in electroanalysis of organic compounds and biomolecules – A review. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 1077, 30-66, 2019.
38. SOUSA, C. P.; RIBEIRO, F. W. P.; OLIVEIRA, T. M. B. F.; SALAZAR-BANDA, G. R.; LIMA-NETO, P.; MORAIS, S.; CORREIA, A. N. Electroanalysis of pharmaceuticals on boron-doped diamond electrodes: a review. *ChemElectroChem*, Vol. 6, 2350-2378, 2019.

39. MUZYKA, K.; SUN, J.; FERREJA, T. H.; LAN, Y.; ZHANG, W.; XU, G. Boron-doped diamond: current progress and challenges in view of electroanalytical applications. *Analytical Methods*, Vol. 11, 397-414, 2019.
40. FREITAS, J. M.; OLIVEIRA, T. C.; MUNOZ, R. A. A.; RICHTER, E. M. Boron doped diamond electrodes in flow-based systems. *Frontiers in Chemistry*, Vol. 7, 190, 2019.
41. LOURENCAO, B. C.; BROCCENSCHI, R. F.; MEDEIROS, R. A.; FATIBELLO-FILHO, O.; ROCHA-FILHO, R. C. Analytical applications of electrochemically pretreated boron-doped diamond electrodes. *ChemElectroChem*, Vol. 7, 1291-1311, 2020.