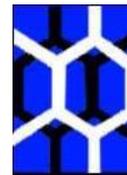




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E
INDUSTRIAL**



LEYLLANNE KATHARINNE ARAÚJO DE SOUZA

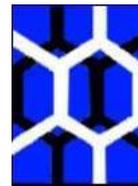
**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ELETROQUÍMICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}**

Maceió - AL

2019



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E
INDUSTRIAL**



**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS ELETROQUÍMICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}**

Trabalho de conclusão de curso (TCC) apresentado ao Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas, para a obtenção do título de Bacharelado em Química Tecnológica e Industrial.

Orientadora: Prof^a Dr^a Fabiane Caxico de Abreu

Co-orientador: Msc. Ygor Mendes de Oliveira

Maceió- AL

2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

LEYLLANNE KATHARINNE ARAUJO DE SOUZA

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMAS PARA DETERMINAÇÃO DE Zn²⁺, Cu²⁺ e Pb²⁺

Trabalho de conclusão de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas e aprovada em 29 de novembro de 2019.

Fabiane Caxico de Abreu Galdino

Profª Drª Fabiane Caxico de Abreu Galdino, PPGQB - UFAL (Orientadora)

Ygor Mendes de Oliveira

Msc. Ygor Mendes de Oliveira, PPGQB - UFAL (Co-orientador)

Banca Examinadora:

Fabricia da Rocha Ferreira

Profª Drª Fabricia da Rocha Ferreira, IQB - UFAL

Samaysa de Lima Lins

Samaysa de Lima Lins, PPGCF - UFAL



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)
Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.
www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



ATA DE APRESENTAÇÃO E DEFESA DE TCC - IQB

1. Data da apresentação do TCC: 29/11/2019

2. Aluno / matrícula: 34353893 / Evelynne Katharine A. de Souza

3. Orientador(es) / Unidade Acadêmica:
orientadora: Fabiane Cavico de Abreu Galdino (IQB)
co-orientador: Ygor Mendes de Oliveira (PPGQB)

4. Banca Examinadora (nome / Unidade Acadêmica):

Fabiane Cavico de Abreu Galdino (Presidente)	Nota: 9,0
Fabricia da Rocha Ferreira (1º avaliador)	Nota: 9,0
Samayra de Lima Lima (2º avaliador)	Nota: 9,0
Ygor Mendes de Oliveira (3º avaliador)	Nota: 9,0

5. Título do Trabalho: Desenvolvimento de sistemas eletroquímicos para determinações de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+}

6. Local: Sala B - IQB / UFAL

7. Apresentação: Horário início: 9:10 Horário final: 9:38
Arguição: Horário início: 9:40 Horário final: 11:00

8. Nota final: nove (9,0)

9. Justificativa da nota. Em caso de APROVAÇÃO COM RESTRIÇÕES, indicar as principais alterações que devem ser efetuadas no trabalho para que o mesmo venha a ser aprovado.

Em sessão pública, após exposição do seu trabalho de TCC por cerca de 28 minutos, o candidato foi arguido oralmente pelos membros da banca por 120 minutos, tendo como resultado:

APROVADO

APROVADO COM RESTRIÇÕES – mediante modificações no trabalho que foram sugeridas pela banca como condicional para aprovação.

NÃO APROVADO.



Universidade Federal de Alagoas (UFAL)
Instituto de Química e Biotecnologia (IQB)

Av. Lourival de Melo Mota, s/n, Campus A.C. Simões,
Maceió-AL, 57072-970, Brasil.
www.iqb.ufal.br // Tel: (82) 3214-1384/1189



Na forma regulamentar foi lavrada a presente ata que é abaixo assinada pelos membros da banca, na ordem acima determinada, e pelo candidato:

Maceió, 29 de Novembro de 2019

Presidente: Fabiano Lucas d'Almeida Galdini
1º Avaliador: Fabrizia da Rocha Ferreira
2º Avaliador: Samaya de Lima Lima
3º Avaliador: Igor Henrique de Oliveira (co-orientador)
Candidato: Orlando Katharine Araujo de Souza

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me possibilitado crescimento pessoal e profissional, me moldando e me mostrando sempre que Ele sempre esteve comigo.

À minha família, aos meus pais Lourdes e Jose Cicero que sempre estiveram preocupados com minha educação, em especial a minha mãe que não mediu esforços para o meu permanecimento na universidade e sempre me mostrando o quanto a educação é importante na vida de uma pessoa. Aos meus irmãos Lellis e Ledyjane pelo companheirismo.

À minha orientadora Fabiane Caxico pelo acolhimento, incentivo, ensinamentos, preocupação e disposição em ajudar.

Aos meus amigos Amanda, Felipe e Yara pelo companheirismo pela amizade, pelas palavras de apoio, incentivo e pelo compartilhamento de momentos da vida acadêmica.

Ao meu amigo Ângladis pela amizade, paciência e pelas contribuições no trabalho, sempre disposto a ajudar no que fosse necessário.

À família LEMAN pelas experiências, discussões construtivas e colaborações neste trabalho, em especial a Sara, Emanuela, Fabricia, Samaysa, Elvis, Guimarães, João Victor, Alyssom, Ygor, Iago, Renata, João e ao nosso agregado Ivis. Eles fazem dos meus dias mais alegres e divertidos, me acompanharam e sempre estiveram dispostos sempre a ajudar, apoiar e a incentivar

Ao técnico Aldir que esteve sempre disposto a ajudar.

Ao laboratório GCAR e ao Prof^o Msc. Luís Carlos pelo fornecimento das nanopartículas de ouro.

À UFAL e aos órgãos de fomento Capes, CnPq e Fapeal que possibilitaram o desenvolvimento deste trabalho por meio do apoio financeiro.

RESUMO

A utilização de metais possibilitou grandes avanços para a sociedade, podemos encontra-los em quase tudo: equipamentos eletrônicos, na construção civil, tablets, baterias e outros, o descarte inadequado dessas matérias promove a contaminação do meio ambiente e vários trabalhos científicos relatam a contaminação por metais em alimentos, solos, rios e outros. Devido a isso se faz necessário o desenvolvimento de procedimentos que permitam a determinação de metais em concentrações baixas visto que eles são bioacumulativos e em altas concentrações são tóxicos para o ser humano e para o meio ambiente. As Técnicas geralmente utilizadas como a Espectrometria de absorção atômica (AAS), espectrometria de emissão atômica (AES) tem aparatos sofisticados, instrumentação é cara e necessita de pessoas capacitadas para uso. As técnicas eletroquímicas foram escolhidas devido à possibilidade de miniaturização, custos relativamente baixos, técnica verde, utilização de pequenos volumes e portabilidade. Desta forma o presente trabalho abordará o desenvolvimento de sistemas para determinação de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} pelas técnicas de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (VRAPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ). O trabalho faz uso de eletrodos modificados com diversos tipos de nanotubos de carbono e com nanopartículas de ouro. A imobilização do eletrodo de carbono vítreo CV, CV-NTC, CV-NTC-NH₂, CV-NTC_{tratado} mostrou bons limites de LD e LQ. O estudo para as espécies de Cu^{2+} e Pb^{2+} foi realizada em meio ácido HCl 0,1 mol L⁻¹ com amostras padrões dos metais, já para o Zn o estudo foi feito em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 com adição de padrão de concentrações conhecidas. A determinação dos metais de Pb^{2+} e Cu^{2+} foram possíveis no sistema NTC/Au@C, em sistemas separados e também na mesma cela eletroquímica, o sistema mostrou um desempenho qualitativo. Para o sistema eletroquímico para a determinação de Zn o eletrodo de CV-NTC-NH₂ mostrou sinais duplos em concentrações mais altas e demonstrou uma maior sensibilidade com LD=0,01177 ppm e LQ=0,03923 e r=0,9991.

Palavras chave: Metais, eletroquímica, sensor, nanopartículas.

ABSTRACT

The use of metals has enabled major advances for society, we can find them in almost everything: electronic equipment, construction, tablets, batteries and others, improper disposal of these materials promotes environmental contamination and several scientific reports report contamination by metals in food, soil, rivers and others. Because of this, it is necessary to develop procedures that allow the determination of metals at low concentrations as they are bioaccumulative and at high concentrations are toxic to humans and the environment. Techniques commonly used such as Atomic Absorption Spectrometry (AAS), Atomic Emission Spectrometry (AES) have sophisticated apparatus, instrumentation is expensive and needs skilled people to use. Electrochemical techniques were chosen due to the possibility of miniaturization, relatively low costs, green technique, use of small volumes and portability. Thus the present work will approach the development of systems for determination of Zn^{2+} , Cu^{2+} and Pb^{2+} by differential pulse anodic redissolution voltammetry (VRAPD) and square wave voltammetry (SWV) techniques. The work uses modified electrodes with various types of carbon nanotubes and gold nanoparticles. Immobilization of the CV, CV-NTC, CV-NTC-NH₂, CV-NTC-treated vitreous carbon electrode showed good LD and LQ limits. The study for Cu^{2+} and Pb^{2+} species was performed in 0.1 mol L⁻¹ HCl acid medium with standard metal samples, while for Zn the study was done in 0.1 mol L⁻¹ acetate buffer pH 4.5. with addition of known concentration standard. The determination of Pb^{2+} and Cu^{2+} metals were possible in the NTC/ Au@C system, in separate systems and also in the same electrochemical cell, the system showed a qualitative performance. For the electrochemical system for Zn determination, the CV-NTC-NH₂ electrode showed double signals at higher concentrations and showed higher sensitivity with LD = 0.01177 ppm and LQ = 0.03923 and $r = 0.9999$.

Keywords: Metals, electrochemistry, sensor, nanoparticles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Diagrama de um eletrodo de calomelano saturado. b) Diagrama de um eletrodo Prata/Cloreto de prata saturado.	28
Figura 2 - a) Representação esquemática do potencial aplicado ao eletrodo. b) Sistema reversível. c) Sistema irreversível.....	29
Figura 3 - Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial. a) Gráfico é obtido através da superposição de um pulso periódico e uma varredura linear. b) Gráfico obtido através da soma de um pulso e um sinal em escada.	30
Figura 4 - Voltamograma para uma análise utilizando a VPD.	31
Figura 5 - Etapas da redissolução anódica. a) Potencial de deposição para Pb^{2+} e Cu^{2+} vs o (a) tempo de deposição (T_d), (b) tempo de repouso (T_r) e (c) tempo de redissolução. B) Voltamogramas obtidos para Pb^{2+} e Cu^{2+} na etapa de redissolução. C) Etapas de deposição (1) (pre-concentração) e (2) redissolução.	32
Figura 6 - Sinal de excitação em uma VOQ. (a) sinal em forma de escada. (b) superposição dos pulsos, do sinal de excitação. (c) sinal de excitação.	33
Figura 7 - Resposta de corrente para uma reação reversível ao sinal de excitação.	34
Figura 8 - Alótropos do carbono: (a) Estrutura do grafeno ao (b) grafite, (c) nanotubos de carbono e (d) fulereno.	36
Figura 9 - Estrutura do grafeno ao nanotubo de carbono. a) Grafeno. b) Nanotubo de carbono.	36
Figura 10 - Nanotubos de Carbono. a) parede simples, b) e c) parede múltiplas.....	37
Figura 11 - Esquema de modificação do eletrodo de carbono vítreo.	43
Figura 12 - Esquema para a análise eletroquímica.	44

Figura 13 – Brancos obtidos nas análises por VRAPD utilizando o eletrodo suportado em CV modificado com NTC/Au@C. a) Branco para a análise de Cu ²⁺ . b) Branco para a análise de Pb ²⁺	47
Figura 14 - Análise por VRAPD utilizando eletrodo CV modificado com NTC/Au@C. a) voltamograma para o Cu ²⁺ . b) Voltamograma para Pb ²⁺	48
Figura 15 - Análise por VRAPD em NTC/ Au@C. a) Branco para a análise de chumbo e cobre de b) Voltamograma para Cu ²⁺ e Pb ²⁺	49
Figura 16: Distribuição de espécies de zinco em diferentes pH.	50
Figura 17: Brancos obtidos das análises: a) Branco para a análise CV. b) Branco para a análise CV-NTC. c) Branco para a análise CV-NTC _{tratado} . d) Branco para a análise CV-NTC-NH ₂	53
Figura 18 - Análise por VOQ, voltamograma para a Zn ²⁺ em CV.	54
Figura 19 - Análise por VOQ em eletrodo de CV. a) Curva de calibração analítica para o pico de -0.9 V (LD=0,0338ppm ; LQ= 0,113 ppm). b) Curva de calibração analítica para o pico de -1,05 V (LD=0,0652ppm ; LQ= 0,2172 ppm).	55
Figura 20 - Análise por VOQ, voltamograma para a Zn ²⁺ em CV-NTC.	56
Figura 21 - Curva de calibração analítica para Zn ²⁺ em CV-NTC.....	57
Figura 22 - Análise por VOQ, voltamograma para a Zn ²⁺ em CV-NTC _{tratado}	58
Figura 23 - Análise por VOQ com NTC _{tratado} . Curva de calibração analítica para Zn (LD=0,0331 ppm, LQ=0,1102 ppm).....	59
Figura 24 - Análise por VOQ, voltamograma para a Zn ²⁺ em CV/NTC-NH ₂	60
Figura 25 - Análise por VOQ com NTC-NH ₂ . Curva de calibração analítica para Zn (LD=0,01177 ppm, LQ= 0,03923 ppm).....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade média de elementos metálicos essenciais presentes em um indivíduo adulto.	19
Tabela 2 - Padrões de qualidade da água para cobre e chumbo.	22
Tabela 3 - Composição de zinco em alimentos em 100 g.	24
Tabela 4 - Reagentes e solvente utilizados no trabalho.	40
Tabela 5 - Eletrodos de trabalhos utilizados.	44
Tabela 6 – Parâmetros utilizados para a análise de zinco via VOQ.	52
Tabela 7 - LD e LQ para os eletrodos de CV, CV-NTC, CV-NTC-NH ₂ , CV-NTC _{tratado}	62
Tabela 8 - Trabalhos da literatura com metodologias para a determinação de Zn. ..	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

μA	Microampere
$\text{Ag} \text{AgCl} \text{Cl}(\text{sat.})$	Eletrodo de referência de prata cloreto de prata
$\text{AU}@C$	Nanoesferas de ouro em coreshell com carbono mesoporoso
AuNPs	Nanopartículas de ouro
CE	Contraeletrodo
Cu	Cobre
CV	Carbono vítreo
CV-NTC	Carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de parede múltiplas
CV- NTC/Au@C	carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de parede múltiplas e nanoesferas de ouro em coreshell com carbono mesoporoso.
CV-NTC _{tratado}	Carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de parede múltiplas, após tratamento com ácido nítrico.
CV-NTC-NH ₂	Carbono vítreo modificado com nanotubos de carbono de parede múltiplas funcionalizados com grupos NH ₂ .
DDP	diferença de Potencial
ET	Eletrodo de trabalho
LD	Limite de detecção
LQ	Limite de Quantificação
NTC	Nanotubos de carbono
Pb	Chumbo
RE	Eletrodo de referência
VC	Voltametria cíclica
VOQ	Voltametria de Onda Quadrada
VPD	Voltametria de pulso diferencial
VRAPD	Voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial
Zn	Zinco

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1	Metais	17
2.1.1	Cobre (Cu)	19
2.1.2	Chumbo (Pb)	20
2.1.3	Zinco (Zn)	22
2.2	Eletroquímica	25
2.2.1	Voltametria	26
2.2.2	Voltametria cíclica (VC)	29
2.2.3	Voltametria de pulso diferencial (VPD)	30
2.2.4	Voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (VRAPD) ..	31
2.2.5	Voltametria de onda quadrada (VOQ)	33
2.2.6	Eletrodos aplicados em eletroquímica	34
2.3	Nanotubos de Carbono (NTC)	35
2.4	Nanopartículas de ouro (AuNPs)	38
3.	OBJETIVOS	39
3.1	Objetivo geral	39
3.2	Objetivos específicos	39
4.	MATERIAIS E METODOS	40

4.1	Reagentes e soluções	40
4.2	LIMPEZA DO MATERIAL	41
4.3	SOLUÇÕES ESTOQUE.....	41
4.3.1	Preparo de dispersão de nanotubo de carbono (NTC), Au@C, (NTC/ Au@C)	41
4.3.2	Procedimento de limpeza do eletrodo de carbono vítreo.....	42
4.4	Modificação do Eletrodo de carbono Vítreo	42
4.5	ESTUDO ELETROQUÍMICO	43
5.	RESULTADOS E DISCURSSÕES.....	46
5.1	Eletrodo modificado para determinação de Cu ²⁺ e Pb ²⁺	46
5.2	Eletrodo modificado para determinação de Zn ²⁺	50
6.	CONCLUSÃO.....	64
7.	PERSPECTIVAS	65
	REFERÊNCIAS.....	66

1. INTRODUÇÃO

O domínio do uso dos metais trouxe grandes avanços na sociedade moderna, nos dias atuais podemos encontrar metais em praticamente tudo como por exemplo em equipamentos como as máquinas mineradoras; nas estruturas metálicas usadas na construção civil; até nos equipamentos mais tecnológicos e rotineiros como os smartphones, tablets, notebooks, televisores entre outros. Uma preocupação recorrente ao uso de metais que são bioacumulativos é o descarte inadequado de rejeitos industriais e equipamentos, podendo contaminar o meio ambiente, em virtude da migração de partículas para os lençóis freáticos, comprometendo a vida nesses ecossistemas (JAIN et al., 2019; WU et al., 2016)

A contaminação por metais em altas concentrações já foi relatada em alimentos, solos, rios e lagos. Indústrias químicas descartam seus resíduos, os quais não são devidamente tratados de forma inadequada, e como os metais não são biodegradáveis eles acumulam-se no meio ambiente e como consequência ocorre uma perturbação do meio ambiente pela sua toxicidade. (WU et al., 2016).

Metais podem ser divididos em dois grupos: essenciais e metais não essenciais. Os metais essenciais são aqueles que são vitais para um perfeito funcionamento do organismo humano, pois participam de vários processos metabólicos, como por exemplo o ferro, zinco, cálcio e outros. Porém em concentrações elevadas eles apresentam toxicidade para o ser humano. No outro grupo temos os não essenciais, que não apresentam função no organismo, são bioacumulativos e causam uma série de doenças nos seres humanos e animais, mesmo em concentrações baixas, entre eles podemos citar o mercúrio e o arsênico (WU et al., 2016).

A acumulação de metais ocasiona danos tanto para o meio ambiente quanto para os seres humanos. No meio ambiente eles ocasionam a contaminação do meio ambiente e se acumulam ao longo da cadeia alimentar podendo chegar até ao homem. A alta concentração desses metais no corpo humano traz vários distúrbios e também várias doenças (LIU et al., 2019; MEZZARROBA et al., 2019; ZORODDU et al., 2019).

Devido aos riscos que a presença em altas concentrações de metais como o chumbo, cobre e zinco podem ocasionar a natureza e aos seres humanos é de fundamental importância o desenvolvimento de métodos analíticos que permitam determinar concentrações cada vez mais baixas desses metais em diferentes matrizes. Estes devem ser simples, práticos, rápidos baratos, sensíveis. Nesse cenário destacam-se os métodos eletroquímicos, entre eles os voltamétricos. (LIN et al., 2016)

O princípio da voltametria consiste na medida da corrente gerada em um eletrodo, em função de um potencial aplicado nesse eletrodo. Para a determinação de metais são utilizadas a Voltametria de Redissolução Anódica por pulso diferencial (VRAPD) e voltametria de onda quadrada (VOQ), pois são técnicas mais sensíveis na determinação de metais. (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015)

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Metais

Os metais são um grupo de elementos químicos com características como brilho, são bons condutores de calor e eletricidade, são maleáveis (eles podem ser transformados em lâminas), dúcteis (se transformam em cabos e fios) e possuem resistência mecânica. Eles podem formar ligas metálicas e são eletropositivos. Por causa de suas propriedades esses metais são utilizados na indústria, por exemplo, o cobre é utilizado na fabricação de fios e cabos elétricos, mais de 50% de desse metal é utilizado nessa área. (ANDRADE et al., 1997; ATKINS, 2012)

O aumento de metais no meio ambiente, como por exemplo na água, pode ocorrer de maneira natural através de sistemas geoquímicos como o intemperismo natural de rochas ou por meio da atividade humana doméstica, comercial e industrial (SILVA, 2012; WU et al., 2016).

Os metais podem são comumente chamados de “metais pesados” o termo “metal” refere-se ao metal puro e o termo “pesado” refere-se a alta densidade desses elementos, também tem sido utilizado outros sinônimos como metais traço, elementos traço, metais tóxicos e entre outros. Tecnicamente são definidos como qualquer metal que apresentam densidade igual ou acima de 5 g cm^3 . No entanto, nem todos os metais pesados são tóxicos (a exemplo do ouro e da prata). O termo metal pesado não quer dizer um metal toxico, causando alguns equívocos em seu significado (BECKER; BECKER, 2016; SILVA, 2012).

Estudos mostram um aumento na concentração dos metais pesados em rios, lagos e alimentos, esse fato é resultado da utilização de produtos como cosméticos, fertilizantes e resíduos químicos advindos da crescente industrialização.

Outra fonte é o despejo de águas residuais de indústrias químicas que contem esses metais em locais inadequados e sem um tratamento. Essas águas residuais são lançadas diretamente ou indiretamente em rios e lagos ou até usadas para irrigação do solo. O aumento da concentração desses metais acarreta um desequilíbrio, o que os torna uma das principais ameaças à qualidade das águas e

por consequência ao meio ambiente e a saúde humana (SUN et al., 2019; WU et al., 2016).

Entre os metais não essenciais destacam-se o chumbo, mercúrio, cádmio, níquel, que mesmo em níveis baixíssimos podem causar vários problemas de saúde. Já metais como o zinco, ferro, magnésio e cobre, são tidos como metais essenciais para o perfeito funcionamento do corpo humano e plantas e animais, porém em níveis elevados também são tóxicos. O que exige um certo cuidado com a dosagem (BANSOD et al., 2017; BECKER; BECKER, 2016; ZORODDU et al., 2019).

Metais não essenciais como o cádmio, chumbo, mercúrio e níquel não são biodegradáveis e, uma vez liberados, eles continuam a existir por décadas ou até séculos, acumulando-se nos organismos vivos, mesmo em baixas concentrações, o que traz desafios para a sua detecção em pequenas escalas. (CHEN et al., 2018) Além da sua toxicidade, eles também causam aos seres humanos uma série de doenças: o cádmio tem um efeito agudo em crianças e pode causar bronquite; o níquel causa danos ao DNA (LIU et al., 2019).

Cerca de vinte elementos da tabela periódica estão presentes em muitas funções do organismo humano, sendo dez deles elementos metálicos. (ZORODDU et al., 2019) Os elementos metálicos que são essenciais para o funcionamento do corpo são sódio, potássio, magnésio, cálcio, cobalto, cobre, ferro, zinco, selênio, manganês e molibdênio. Estão presentes em baixas concentrações no organismo humano e sua ausência acarreta em uma série de doenças, como anemia (falta de ferro), má formação dos ossos (falta de cálcio), crescimento demorado (falta de zinco), câibras musculares (falta de magnésio), infertilidade (falta de manganês), entre outras (ZORODDU et al., 2019). Na Tabela 1 estão apresentados a quantidade média de elementos metálicos essenciais presentes em um indivíduo adulto.

Tabela 1 - Quantidade média de elementos metálicos essenciais presentes em um indivíduo adulto.

Elemento	Quantidade média em um adulto de 70 Kg
Ca	1000 g
K	140 g
Mg	30 g
Fe	5 g
Zn	2 g
Cu	100 mg
Mn	16 mg
Mo	5 mg
Co	2 mg

Fonte: Adaptado de (ZORODDU et al., 2019)

Doenças neurodegenerativas como Alzheimer, Parkinson e esclerose múltipla estão sendo associadas a esses metais essenciais, pois eles participam de vários mecanismos no corpo humano. Níveis baixos de zinco, bem como os altos níveis de cobre, manganês e de ferro desencadeiam reações que favorecem o aparecimento dessas doenças (MEZZARROBA et al., 2019; SIOTTO; SQUITTI, 2018).

2.1.1 Cobre (Cu)

O cobre é o elemento químico representado pelo símbolo Cu. É um metal vermelho-claro, macio e dúctil, encontrado no estado sólido à temperatura ambiente (ATKINS, 2012). Depois do ferro e alumínio, o cobre é o metal mais utilizado em indústrias devido às suas características apresentando uma boa condutividade elétrica e alta maleabilidade o que o torna perfeito para a fabricação de cabos, materiais elétricos, interruptores, moedas, entre outros.

Sua abundância na crosta terrestre é de 68 ppm. Naturalmente, 50% do cobre ocorre junto com o ferro nos minerais como a calcopirita (CuFeS_2) (AGGETT, 2013) e a maior parte de cobre metálico é produzida a partir de sulfetos, óxidos ou carbonatos, a exemplo malaquita ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$) e calcocita (Cu_2S). Os compostos de cobre I, derivados de óxido de cobre (I) são vermelhos, já os sais de compostos de Cu^{2+} em sua maioria são azuis (SILVA, 2012).

É encontrado em alimentos, tais como a carne, frutos do mar, muitos vegetais e cereais. Na dieta humana é necessário de 2 a 5 mg de cobre por dia e a mesma quantidade absorvida deve ser excretada para que se mantenha o equilíbrio no organismo (BARCELOS, 2008).

Biologicamente o cobre é extremamente importante, pois participa de vários processos metabólicos no organismo, sendo fundamental no transporte de oxigênio, é um constituinte de várias enzimas e está presente em várias partes do nosso corpo como na saliva, fluido espinhal, cérebro, pulmão e coração. Ele também é utilizado na síntese da hemoglobina do sangue humano (BARCELOS, 2008).

A sua ausência no corpo humano causa uma série de doenças, como anemia (pois o cobre age como um catalisador na assimilação do ferro). Além disso, o cobre é fitotóxico para as plantas e pode estar associado a doenças como depressão, Alzheimer e a doença de Parkinson (FURTADO, 2007; MEZZARROBA et al., 2019).

Em altas concentrações na dieta ele pode ser tóxico, devido a sua afinidade por grupos S-H. Provocando a inativação de algumas enzimas que contem esse grupo. Tanto a falta quanto o consumo excessivo de cobre podem causar distúrbios e doenças (hipocupremia e hipercupremia, respectivamente) (BARCELOS, 2008; SARGENTELLI, VAGNER. MAURO, ANTONIO EDUARDO. MASSABNI, 1995).

Ele é encontrado em efluentes industriais e em altas concentrações apresenta toxicidade, o que compromete a qualidade tanto da água quanto do solo. Em concentrações elevadas na água (um teor de 100 mg L^{-1}) representa uma ameaça, pois tem uma grande capacidade de bioacumulação, acumulando-se ao longo da cadeia alimentar até atingir ao homem. (OLIVEIRA SILVA et al., 2016).

2.1.2 Chumbo (Pb)

O chumbo é o metal representado pelo símbolo Pb e encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente. É um metal tóxico, pesado, maleável e mal condutor, encontrado naturalmente no ambiente na forma de sais, ligas metálicas e íons inorgânicos. Ele é um mineral que causa muitos efeitos tóxicos ao homem. (OLIVEIRA SILVA et al., 2016). Embora alguns países tenham proibido o uso de chumbo, este

elemento ainda é amplamente utilizado na indústria em materiais como: baterias, gasolina, tintas, soldas de latas, pesticidas, agrotóxicos e outros, o que constituem fontes de contaminação (ARDUINI et al., 2010).

O chumbo tem uma grande toxicidade e mesmo em pequenas concentrações, ele é o contaminante ambiental mais comum e a intoxicação por chumbo é um dos grandes problemas de saúde, pois promove danos ao sistema nervoso, circulatório, respiratório e reprodutivo (NEEDLEMAN; BELLINGER, 2017; RODRIGUES et al., 2014). O limite para este elemento em ambiente é de $100 \mu\text{g m}^{-3}$, no ar é de $2 \mu\text{g m}^{-3}$ e nos alimentos é de 3 mg/ semana para uma pessoa adulta com 60 kg (OLIVEIRA SILVA et al., 2016).

Nos adultos, o envenenamento por chumbo está associado à anemia crônica, pois inibe a enzima que catalisa uma etapa essencial na produção de hemoglobina; causando fadiga, perda de memória, perda de apetite, dores de cabeça e outros. Nas crianças pode causar a redução da capacidade intelectual, retardo mental, falta de atenção e outros déficits neurológicos. Em níveis mais altos está relacionado a epilepsia, convulsões, paralisia, podendo levar a morte (NEEDLEMAN; BELLINGER, 2017; RITCHEY; O'BRIEN; KELLER, 2018; RODRIGUES et al., 2014).

Como Cu^{2+} e Pb^{2+} são espécies metálicas que apresentam toxicidade e os recursos hídricos são um dos que mais sofrem, pois são a preservação deste recurso é de suma importância. O Conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA na resolução nº 357, DE 17 de março de 2005, divide os recursos hídricos em três grupos de acordo com o tipo de água: águas doces- águas com salinidade igual ou inferior a 0,5%; águas salobras- águas com salinidade superior a 0,5% e inferior a 30%; águas salinas- águas com salinidade igual ou superior a 30%; e determina os padrões de qualidade, os valores máximos de cobre e de chumbo em água (Tabela 2 - Padrões de qualidade da água para cobre e chumbo.):

Tabela 2 - Padrões de qualidade da água para cobre e chumbo.

Águas		Valor máximo	
		Cobre	Chumbo
Águas doces	Classe 1	0,009 mg/L	0,010 mg/L
	Classe 2	–	–
	Classe 3	0,013 mg/L Cu	0,033 mg/L
Águas salobras	Classe 1	0,005mg/L	0,010 mg/L
	Classe 2	7,8 µg/L	0,210mg/L
	Classe 3	–	–
Águas salinas	Classe 1	0,005 mg/ L	0,010 mg/L
	Classe 2	7,8 µg/L	0,210 mg/L
	Classe 3	–	–

Fonte: Adaptado do CONAMA, 2005.

O descarte inadequado dessas espécies tem causado um descontrole ambiental, promovendo alterações físicas e químicas, prejudicando assim todo o ecossistema. Por esse motivo, o monitoramento de chumbo e de cobre é extremamente importante, visando o controle das concentrações desses metais no meio ambiente.

2.1.3 Zinco (Zn)

O zinco é o metal de transição representado pelo símbolo Zn e encontra-se no estado sólido à temperatura ambiente. É um metal duro e quebradiço, é o 24º elemento mais abundante na crosta terrestre com a concentração de 64 ppm. Tem uma estrutura eletrônica de $[Ar] 3d^8 4s^2$, com dois elétrons na sua primeira camada de valência e oito na segunda camada, dessa maneira ele perde facilmente esses dois elétrons formando o cátion Zn^{2+} , que é o seu estado mais comum (CÂMARA-MARTOS; MORENO-ROJAS, 2016)

Presente em minerais como a esfalerita $[Zn, Fe)S]$, calamina ou hermimorfinata $(Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot H_2O)$, smithsonita $[ZnCO_3]$, hidroxincita $[Zn_5(CO_3)_2(OH)_6]$ ou wurtzita. Ele é geralmente encontrado junto com outros metais como o cobre e o chumbo. Possui uma estrutura cristalina hexagonal e uma cor azulada. (CÂMARA-MARTOS; MORENO-ROJAS, 2016).

Mesmo antes do zinco ser descoberto, ele já era utilizado para fabricar as ligas de cobre-zinco. Atualmente ele é muito utilizado na fabricação de ligas metálicas, como por exemplo o bronze; moedas, caldeiras, em instrumentos musicais e também é utilizado como ânodo com outros metais em baterias, na indústria automotiva, tinta luminescente, fungicida e utilizado na proteção da madeira contra fogo. (CÂMARA-MARTOS; MORENO-ROJAS, 2016) O zinco geralmente é utilizado como um metal de sacrifício, pois ele forma um revestimento de seu óxido em contato com a atmosfera (MARET; SANDSTEAD, 2006).

O zinco faz parte de vários processos metabólicos como catalisador, um componente que é regulador e estrutural. A nível celular ele está envolvido no crescimento celular, imunidade, metabolismo, reparo do DNA, na reprodução, cognição, comportamento e até nos sentidos como o olfato e o paladar (MARET; SANDSTEAD, 2006).

Nos alimentos, o zinco é encontrado em uma ampla gama de variedades, as suas principais fontes são leguminosas e cereais (MARET; SANDSTEAD, 2006). O zinco também é encontrado em carnes, mariscos, chocolate e castanhas. A Tabela 3 - Composição de zinco em alimentos em 100 g. apresenta alguns alimentos e suas devidas porcentagens, em média, de zinco.

Tabela 3 - Composição de zinco em alimentos em 100 g.

<i>Alimento</i>	<i>Zn (mg)</i>	<i>Alimento</i>	<i>Zn (mg)</i>
Mingau tradicional, pó	15,2	Arroz, integral, cozido	0,7
Cereal matinal, milho	7,6	Açúcar, mascavo	
Cereal matinal, milho, açúcar	8,5	Chocolate, ao leite	1,1
Coentro, folhas desidratadas	4,7	Farinha, de centeio, integral	2,7
Carne, bovina, acém, moído, cozido	8,1	Farinha, de rosca	1,7
Carne, bovina, contra-filé de costela, grelhado	6,7	Pão, trigo, forma, integral	1,6
Caranguejo, cozido	5,7	Romã, crua	0,7
Chocolate, ao leite, com castanha do Pará	1,3	Chocolate, meio amargo	1,5
Cereais, mistura para vitamina, trigo, cevada e aveia	2,0	Aveia, flocos, crua	2,6
Castanha-de-caju	4,7		

Fonte: Adaptada de LIMA, 2011.

Uma pessoa adulta contém cerca de 2 a 3 g de zinco, sendo 0,1% dessa quantidade repostos diariamente. A escolha de um alimento que contenha zinco é um fator importante, visto que cerca de 25% da população mundial tem deficiência em zinco causado, na maioria dos casos, pelo baixo consumo de zinco (geralmente pela população de baixa renda), e também pelo consumo de alimentos que inibem a absorção do zinco. Por outro lado, entre as pessoas que apresentam alto consumo, surge o problema da toxicidade do zinco (MARET; SANDSTEAD, 2006).

A deficiência de zinco no organismo acarreta acne, letargia, apatia, dificuldade de concentração, queda de cabelos, unhas frágeis e quebradiças, diminuição da

sensibilidade no olfato e paladar, zumbidos, dificuldades de ereção e irregularidades menstruais. Já em altas doses, ele é tóxico pois se acumula no pâncreas, fígado, próstata, suco pancreático e no líquido seminal (FURTADO, 2007).

A necessidade de quantificar metais impulsionou o desenvolvimento de técnicas que determinem concentrações cada vez mais baixas de metais. Os procedimentos mais comuns para determinar metais são: Espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente (ICP-MS, Inductively coupled plasma mass spectrometry) para determinação de elementos como o Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn e Ba; espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) para determinar Zn, Cu e Mn; Espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GF-AAS) para determinar Pb, Cd, Ni, Cr e Co; espectrometria de emissão atômica com fonte de plasma (ICPOES) para determinação de Cr, Cu, Fe e Pb, e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC, High Performance Liquid Chromatography) para determinar Pb, Cd, Hg, Ni e Zn. Embora esses métodos possuam vantagens de alta sensibilidade e seletividade, ainda existe um desafio em determinar essas espécies em baixas concentrações, de uma maneira versátil, com uma compatibilidade ambiental e um bom custo-benefício. Dentro desse contexto as técnicas eletroanalíticas apresentam boa perspectiva pois a técnica apresenta um baixo custo de instrumentação, detecção de forma simples conciliação desses fatores (SILVA, 2012).

2.2 Eletroquímica

A eletroquímica constituiu a base para a evolução de várias descobertas no mundo físico e químico, é também um processo muito importante em muitas atividades biológicas. Os primeiros registros da eletroquímica surgiram quando pesquisadores como Galvani, Volta e Cavendish perceberam que a eletricidade interagia com os tecidos de animais, como por exemplo, o peixe *torpedo* que é capaz de gerar eletricidade como meio de defesa ou para nadar (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015).

O termo eletroquímica foi denominado pela primeira vez por Geoger Jonh Sigerin em seu livro *Elements of Electricity and Electrochemistry* em 1814. A eletroquímica trabalha com as mudanças químicas nos materiais e com a passagem

de corrente elétrica gerada através de uma reação química (TATSUMI, 2000). Ela pode ser definida como fenômenos químicos associados a separação de cargas ou transferência de cargas em soluções, isso pode ocorrer de forma homogênea, em uma solução com diferentes espécies, ou de forma heterogênea na superfície de eletrodos (BHATTACHARYYA, 2015).

As reações eletroquímicas ocorrem através de reações de oxido-redução, onde os elétrons são transferidos de um reagente para o outro. A espécie que recebe os elétrons é chamada de agente oxidante e a espécie que doa os elétrons é o agente redutor (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015).

As células eletroquímicas podem ser galvânicas ou eletrolíticas. As células galvânicas ou voltáicas guardam energia elétrica, como por exemplo as baterias, elas são conectadas em série para produzir uma voltagem mais elevada. As reações de uma célula galvânica ocorrem nos eletrodos geralmente de forma espontânea, o fluxo de elétrons é do anodo para o catodo gerada através de um condutor. Uma célula eletrolítica requer uma fonte externa para gerar energia, a direção da corrente é inversa ao da célula galvânica, as reações envolvidas também são invertidas (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015).

A eletroquímica tem uma ampla gama de aplicações como por exemplo: sensor eletroquímico na detecção de glicose (EL-ADS; GALAL; ATTA, 2015); no desenvolvimento de baterias de carga rápida e de uma vida útil alta (ZHANG; WANG; ZHENG, 2020); na confecção de biochips para simulação de medicamentos (ODIJK et al., 2009) e outras aplicações.

2.2.1 Voltametria

A voltametria é uma técnica eletroanalítica que fornece informações quantitativas e qualitativas de uma espécie química através da medida da corrente em uma cela eletroquímica. Essas medidas fornecem uma curva corrente-potencial chamada de voltamograma. Em uma cela eletroquímica são utilizados os eletrodos: eletrodo de trabalho (ET), eletrodo de referência (ER) e um eletrodo auxiliar, também chamado de contra eletrodo (CE) (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013).

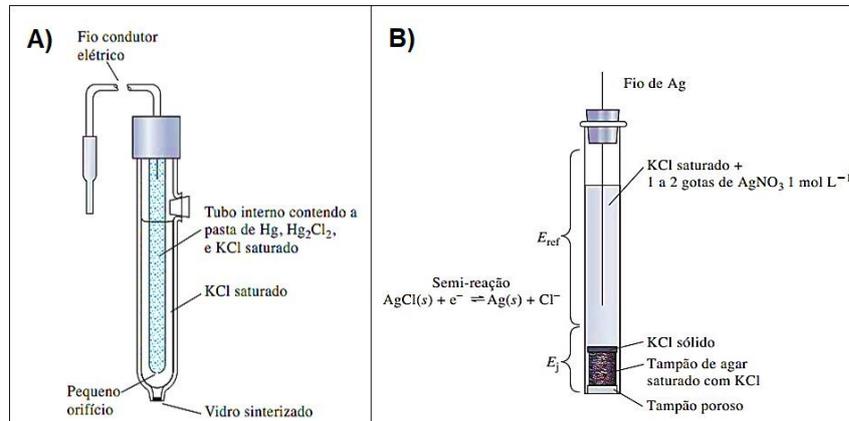
Os eletrodos são conectados a uma fonte de sinal (corrente contínua) onde é aplicado uma diferença de potencial (DDP) entre o eletrodo de trabalho e o de referência para que ocorra a redução ou a oxidação, variando a velocidade em função do tempo (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013).

O eletrodo de trabalho é aquele em que o analito é reduzido ou oxidado. Ele fica submerso em uma solução eletrolítica (eletrólito) para que a corrente passe e seu potencial varia linearmente com o tempo (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013).

O eletrodo de referência (ER) tem um potencial que permanece constante nas análises independente das espécies presentes no sistema, os eletrodos mais utilizados são o eletrodo de calomelano com potencial fixo de 0,244V (Figura 1- a) e o eletrodo de prata/cloreto de prata com o potencial de 0,199V (Figura 1- b), nesse eletrodo é adicionado AgNO_3 para que a concentração de prata esteja em alta concentração, em saturação (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013).

O eletrodo auxiliar (contra eletrodo) geralmente usa-se um fio de platina. Outro eletrodo é uma fonte de mercúrio, mas devido a sua toxicidade ele está em desuso. O eletrodo auxiliar tem a função de minimizar os erros causados pela resistência da célula eletroquímica quando se aplica um potencial no eletrodo de trabalho (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015).

Figura 1 - a) Diagrama de um eletrodo de calomelano saturado. b) Diagrama de um eletrodo Prata/Cloreto de prata saturado.



Fonte: Adaptado de SKOOG, WEST, HOLLER, 2015.

A corrente na cela eletroquímica flui entre o eletrodo de trabalho e o contraeletrodo em uma solução contendo espécies iônicas inertes a fim de garantir o contato elétrico entre os eletrodos e diminuir a movimentação de outros íons para os eletrodos. No final da análise é gerado um voltamograma corrente-potencial, de onde podem obter-se várias informações como a reversibilidade da reação, sobre a termodinâmica de processos redox e outras (PRAVDA, 2011; SKOOG, HOLLER, CROUCH, WEST, 2013).

Os métodos eletroquímicos são capazes de quantificar e detectar analitos de forma simples, possibilitam a miniaturização e portabilidade, tem um baixo consumo de reagentes, custo moderadamente baixo de instrumentação e possibilita informações sobre a atividade da espécie química (SILVA, 2018; SKOOG, WEST, HOLLER, 2015).

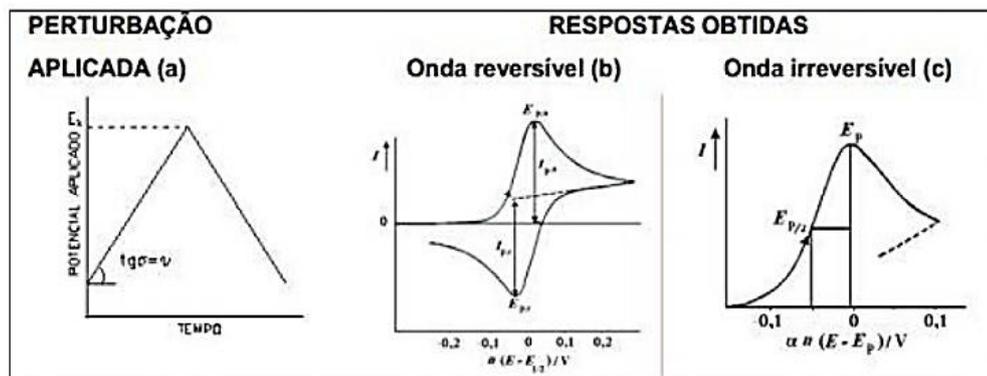
Com o desenvolvimento tecnológico, os sistemas eletroquímicos foram sendo melhorados e hoje existem técnicas com um controle muito melhor do experimento, também com uma melhor sensibilidade. Houve o surgimento de novas técnicas voltamétricas tais como: voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso, voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametrias de onda quadrada (VOQ). As quais trouxeram melhorias, como por exemplo na diminuição do sinal ruído, através da redução do fundo fornecido pela capacitância, melhores limites de detecção e outros (SILVA, 2012).

2.2.2 Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) é uma técnica que fornece informações qualitativas e quantitativas de uma espécie em uma célula eletroquímica e normalmente é a primeira técnica utilizada a fim de compreender um sistema. Na VC a corrente é medida em função da variação de potencial. A VC se caracteriza por realizar uma varredura reversa de potencial, onde o potencial é aplicado ao eletrodo é sob uma variação em uma velocidade conhecida e constante. A varredura na VC ocorre de um potencial inicial até um final, ao atingir o potencial final a varredura é revertida para o potencial inicial, por fim obtém-se uma resposta a essa perturbação (Figura 2- a) um voltamograma cíclico corrente-potencial.

Os sistemas eletroquímicos podem ser reversíveis ou não, isso está relacionado com as propriedades químicas da substância analisada, quando tem uma transferência eletrônica reversível, ou seja quando o produto é totalmente consumido no processo de oxidação, apresentando um par de picos anódico e catódico (Figura 2- b. A reação pode também apresentar um par irreversível (Figura 2 -c) (GREEF Et al, 1985).

Figura 2 - a) Representação esquemática do potencial aplicado ao eletrodo. b) Sistema reversível. c) Sistema irreversível.



Fonte: Greef et al, 1985.

Através de um voltamograma cíclico é possível obter informações sobre a cinética e o mecanismo dos eletrodos. São muito utilizados para investigar a cinética de transferência de elétrons heterogênea, a possibilidade de investigar a reatividade

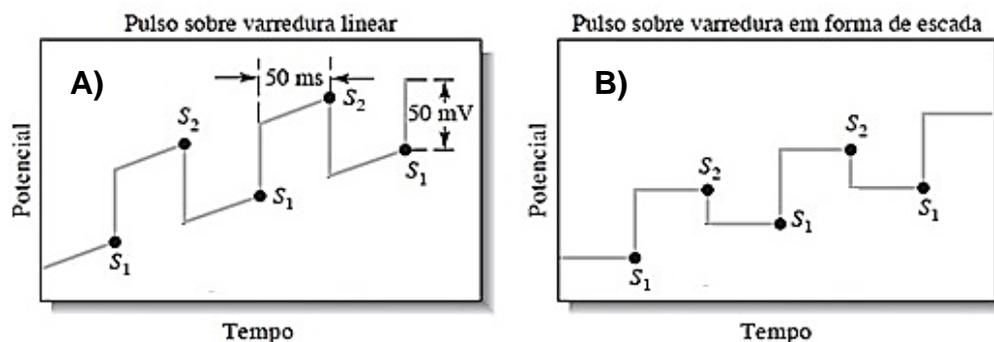
química das espécies eletrogeradas e as reações de processos adsorptivos (CLIMENT; FELIU, 2018).

Os potenciais utilizados na VC são escolhidos de uma maneira que possa ser observada a oxidação a redução das espécies presentes no sistema, quando a varredura é feita com potenciais mais negativos é chamado de um varredura direta, se a varredura for no sentido inverso (positivo) é chamada de varredura inversa (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013).

2.2.3 Voltametria de pulso diferencial (VPD)

Na técnica de voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixa são aplicados durante um determinado tempo em um sinal de escada. Existem dois tipos de excitação de pulso: no primeiro tipo, o gráfico é obtido através da superposição de um pulso periódico e uma varredura linear (Figura 3 - a). A segunda forma é obtida através da soma de um pulso e um sinal em escada (Figura 3 – b). Duas medidas são feitas para as duas situações, a primeira em S_1 antes da aplicação do pulso e S_2 feita imediatamente após o final do pulso. O Valor da corrente é a diferença entre as essas duas medidas de corrente (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015).

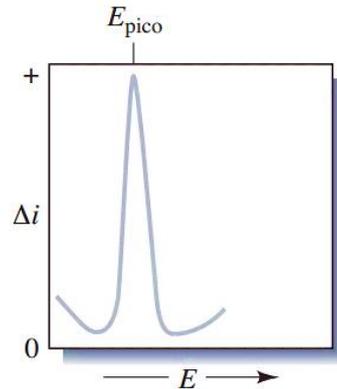
Figura 3 - Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial. a) Gráfico é obtido através da superposição de um pulso periódico e uma varredura linear. b) Gráfico obtido através da soma de um pulso e um sinal em escada.



Fonte: (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013)

O resultado é um voltamograma com um pico (Figura 4), obtido a partir da diferença de corrente por pulso e em função do aumento do potencial. A altura do pico é proporcional a concentração do analito (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013).

Figura 4 - Voltamograma para uma análise utilizando a VPD.



Fonte: (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013)

A VPD concede picos bem definidos, tem limites de detecção mais baixos que a voltametria clássica (que estão na faixa entre 10^{-7} a 10^{-8} mol L⁻¹) em uma concentração 500 vezes menor. A maior sensibilidade da técnica é atribuída ao melhoramento da corrente faradaica, que é a corrente relacionada a corrente de oxidação ou redução no eletrodo. (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013).

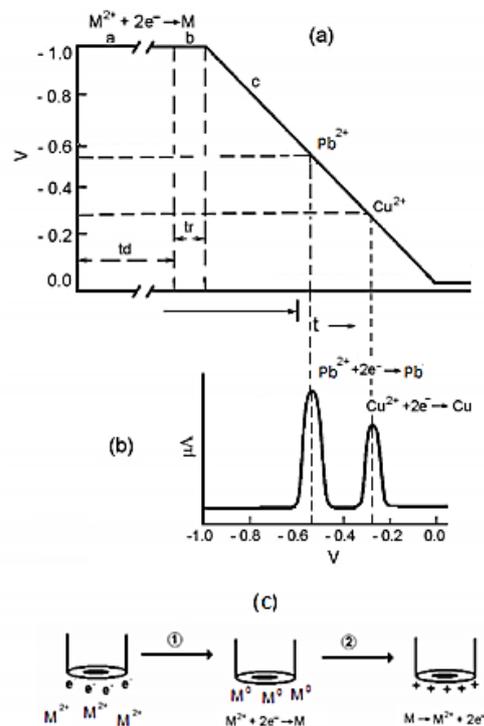
Vários métodos voltamétricos tem sido investigado para a melhor determinação de metais. A seletividade é determinada através da reação eletroquímica, onde um potencial é aplicado a fim de reduzir o íon metálico de interesse e acumular a espécie na superfície do eletrodo de trabalho (OLIVEIRA SILVA et al., 2016).

2.2.4 Voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (VRAPD)

A técnica de VRAPD é uma técnica muito utilizada para a determinação de metais. Ela consiste em 3 etapas: Pré-concentração, repouso e a etapa de redissolução anódica. Na pré-concentração os metais são concentrados na superfície do eletrodo, isso é feito em potencial mais negativo que o potencial de redução do metal durante um determinado tempo de deposição e com agitação do sistema, é nessa fase que vai ocorrer a redução do metal e a sua deposição na superfície do eletrodo (Figura 5c-1 e Figura 5c-2). Após esse período é feito a etapa de repouso, para que a solução entre em equilíbrio na superfície do eletrodo (OLIVEIRA SILVA et al., 2016).

Na etapa de redissolução o potencial é analisado em faixa positiva (sentido anódico) (figura 5a-C), as espécies são reoxidadas e a corrente gerada é proporcional a concentração do metal no sistema (OLIVEIRA SILVA et al., 2016).

Figura 5 - Etapas da redissolução anódica. a) Potencial de deposição para Pb^{2+} e Cu^{2+} vs o (a) tempo de deposição (T_d), (b) tempo de repouso (T_r) e (c) tempo de redissolução. B) Voltamogramas obtidos para Pb^{2+} e Cu^{2+} na etapa de redissolução. C) Etapas de deposição (1) (pre-concentração) e (2) redissolução.



Fonte: SILVA, 2012.

Os métodos de redissolução são bastante utilizados para a determinação de metais em níveis traços pois, devido a vantagens como a capacidade de pré-concentrar eletroquimicamente o analito na superfície do eletrodo antes da leitura da análise. Os analitos podem ser determinados na faixa de 10^{-6} a 10^{-9} mol L^{-1} (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013).

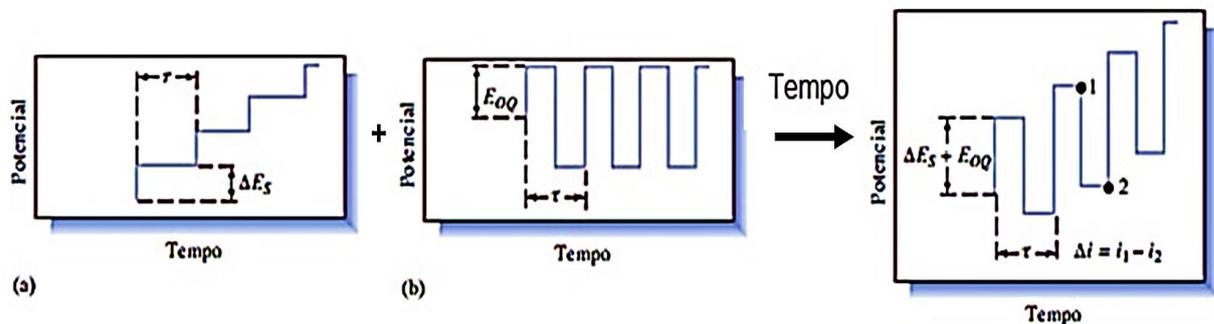
2.2.5 Voltametria de onda quadrada (VOQ)

A VOQ é uma técnica eletroquímica utilizada para fins analíticos de grande amplitude e para a elucidação dos mecanismos de reação. (ROBLES et al., 2017)

Em relação as outras técnicas analíticas a VOQ tem vantagens como a maior velocidade, sensibilidade, menor custo e geração de resíduos, apresentando em relação a VC por exemplo limites de detecção mais baixos. (OTAROLA et al., 2016). Segundo o Skoog (2015) o voltamograma completo pode ser obtido em um tempo menor que 10 ms.

A obtenção do sinal nesse tipo de voltametria é realizada através da superposição dos pulsos, do sinal de excitação (Figura 6 - b) e de um sinal em forma de escada (Figura 6 - a) para obter um sinal de excitação na (Figura 6 - c), onde o comprimento de cada degrau e o período de tempo são iguais.

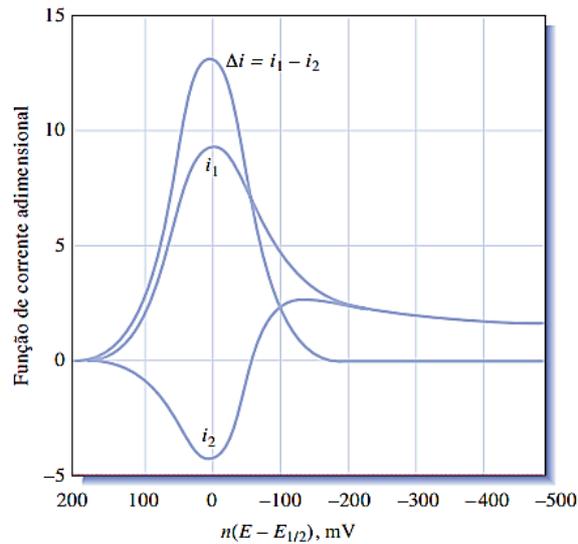
Figura 6 - Sinal de excitação em uma VOQ. (a) sinal em forma de escada. (b) superposição dos pulsos, do sinal de excitação. (c) sinal de excitação.



Fonte: SKOOG, WEST, HOLLER, 2015.

Para uma reação reversível de redução é necessário que o pulso seja o suficientemente elevado para que ocorra a oxidação do produto, que se forma no pulso direto e ocorra no sentido inverso. O pulso direto gera uma corrente catódica (i_1) e no sentido inverso gera uma corrente (i_2), a diferença entre essas correntes Δi é o voltamograma, a diferença é proporcional a concentração do analito, isso pode ser visto na Figura 7 (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013).

Figura 7 - Resposta de corrente para uma reação reversível ao sinal de excitação.



Fonte: SKOOG, WEST, HOLLER, 2015.

2.2.6 Eletrodos aplicados em eletroquímica

Os eletrodos de trabalho podem ser confeccionados em diversos materiais e formatos, geralmente eles são pequenos discos planos de um condutor presos por pressão em um tubo de material inerte. O condutor pode ser de carbono vítreo, fibra de carbono, grafite, diamante, platina, ouro, pasta de carbono, nanotubos de carbono e também de semicondutores como óxido de zinco, de índio entre outros (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015).

Para seleção do eletrodo de trabalho deve-se atentar a fatores como a faixa de potencial suportada pelo material, custo, compatibilidade com o eletrólito e com o analito de interesse. Os eletrodos de mercúrio apresentam ampla faixa no potencial negativo, possibilitando análise de diversos metais, outra vantagem é que ele reduz de forma reversível muitos íons metálicos para amalgama. (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015). Entretanto, a utilização de eletrodos de mercúrio tem sido descartada, devido a fatores como a sua toxicidade e as dificuldades associadas ao armazenamento e o descarte (VASANTHI; DEVENDIRAN; NARAYANAN, 2017).

A fim de contornar esses problemas com o eletrodo de mercúrio, outras alternativas vêm sendo utilizadas como os eletrodos de carbono vítreo (CV). Os eletrodos de CV são amplamente utilizados nos estudos eletroquímicos por ser um

material inerte, com estabilidade térmica, alta resistência, é impermeável a gases, líquidos, a ataques químicos (ácidos ou básicos). Eles apresentam uma ampla faixa de potencial favorecendo a análise de diversas espécies redox, porém apresentam uma limitação devido as grandes correntes advindas da oxidação da água em oxigênio molecular e os limites da redução surgem através da redução da água produzindo hidrogênio (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015)

Os eletrodos de CV são passíveis de modificação, promovendo maior sensibilidade e seletividade. A modificação pode ser feita de modo físico (por adsorção) ou químico (ligações covalentes), sendo comum o uso de revestimentos com filmes poliméricos na superfície do eletrodo (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015).

A modificação de eletrodo de CV com materiais como os nanotubos de carbono (NTC) e as nanopartículas de ouro (AuNPs), tem sido muito utilizado em sensores eletroquímicos devido as suas propriedades que chamam a atenção de pesquisadores, como tamanho reduzido (promovendo o aumento da área superficial) e baixa toxicidade, tornando-os promissores para essas aplicações (SILVA, 2012).

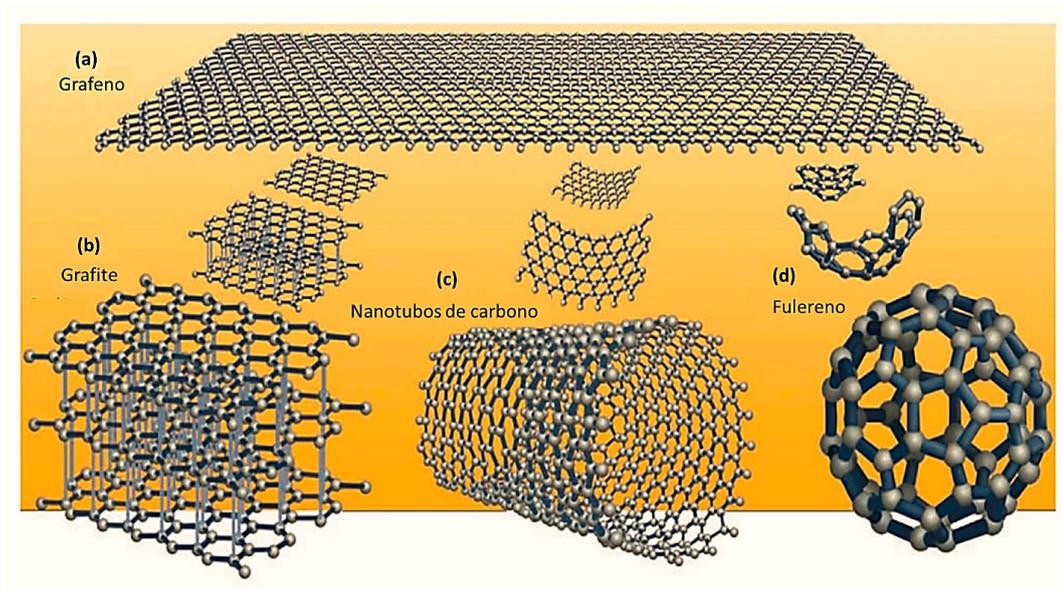
2.3 Nanotubos de Carbono (NTC)

O carbono é um dos elementos mais conhecidos, ele faz parte de algumas estruturas alotrópicas com propriedades que tem sido objeto de grande interesse. A estrutura mais simples é grafeno (Figura 8 – a), a qual é considerada a estrutura mãe de outras formas alotrópicas do carbono, sendo possível obter através do grafeno os nanotubos de carbono (NTC) (Figura 8 – c) (ALIM et al., 2018).

Os nanotubos de carbono (NTCs) são nanomateriais que tem grande interesse pois exibem propriedades como força, propriedades elétricas únicas, propriedades térmicas, eficientes condutores de calor, as quais são determinadas pelo tamanho e sua morfologia. A unidade estrutural básica do NTC consiste em uma ou duas folhas de grafeno, enrolados de forma cilíndrica, como visto na Figura 9 - a (OLIVEIRA SILVA et al., 2016). Os nanotubos de carbono apresentam grandes propriedades elétricas, óticas e mecânicas, por esse motivo pesquisadores tem grande interesse em utilizá-los na elaboração de materiais como emissores de luz, sensores químicos e

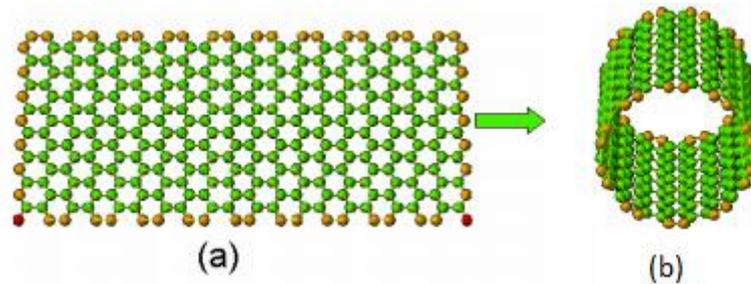
biológicos, microscópios e também combinados com outros materiais (polímeros e fibras) (DE SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

Figura 8 - Alótropos do carbono: (a) Estrutura do grafeno ao (b) grafite, (c) nanotubos de carbono e (d) fulereno.



Fonte: Adaptado de WANG et al., 2017.

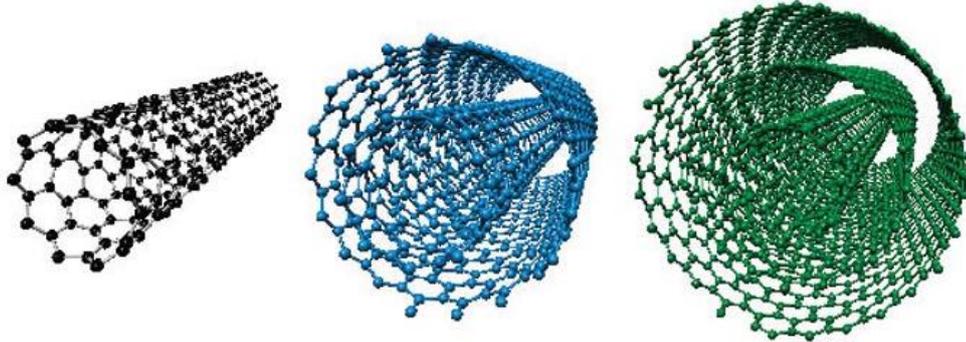
Figura 9 - Estrutura do grafeno ao nanotubo de carbono. a) Grafeno. b) Nanotubo de carbono.



Fonte: Adaptado de COUTO, 2006.

O NCT pode ser classificado de acordo com o número de folhas de grafeno, em dois grupos: NTCs de parede única e NTCs de parede múltiplas. Os NTCs de parede única (Figura 10- a), consistem de uma única camada de grafeno e podem ser fabricados com até 20 cm de comprimento e com 0,8 a 0,2 nm de diâmetro, já o NTCs com paredes múltiplas (Figura 10 – a e b) que é constituído por duas ou mais folhas de grafeno enroladas, podem ser fabricados de 2 a 30 nm e até 100 nm. (ALIM, 2018).

Figura 10 - Nanotubos de Carbono. a) parede simples, b) e c) parede múltiplas.



Fonte: Adaptado de LABULO et al., 2017.

As propriedades do NTC podem ser influenciadas por vários fatores como o número de folhas, seu diâmetro e pelo modo que a folha de grafeno é enrolada em seu eixo e simetria.(TRINDADE, 2011) . Os nanotubos de carbono tem uma estrutura formada por ligações de carbonos sp^2 , conferindo uma força única (IHSANULLAH et al., 2016)

Os NTCs podem conter impurezas metálicas e nanopartículas através das etapas de lavagem. Essas impurezas podem ser encarregadas pela eletrocatalise. A remoção dessas espécies deve ser feita com muito cuidado (SILVA, 2017).

A literatura aborda diferentes metodologias para a modificação do NTC, os tratamentos ácidos são os mais recomendados, onde é utilizado ácido nítrico ou uma mistura de ácido nítrico (HNO_3) e ácido sulfúrico (H_2SO_4) (SILVA, 2017).

O tratamento com ácidos adiciona funções oxigenadas nos NTCs como hidroxilas, carboxilas, lactóis e lactonas, podendo levar a uma futura funcionalização como uma alquilação, amidação, esterificação e tiolação (SILVA, 2017). Para uma efetiva funcionalização com alto rendimento, Castro et. al, (2017) utiliza um método de tratamento ácido usando ultrassom, aquecimento e agitação moderada.

Os NTCs funcionalizados podem ter propriedades mecânicas e eletrônicas diferentes. Eles podem ser usados para facilitar a interação com moléculas como fármacos, moléculas orgânicas, biológicas e com outros grupos químico, sendo assim altamente seletivo (DE SOUZA FILHO; FAGAN, 2007).

2.4 Nanopartículas de ouro (AuNPs)

A nanociência é o ramo que estuda as partículas que estão na escala nanométrica (nm), está desempenhando um papel muito significativo no avanço de vários campos como o da medicina, química, física, setor alimentício, eletrônica e outros, pois esses materiais tem propriedades únicas, seu tamanho promove alterações nos comportamentos físicos e químicos (RAMALINGAM, 2019).

As AuNPs têm propriedades tais como tamanho, forma, propriedades químicas, potencial zeta que está relacionado a magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre as partículas, estabilidade contra a oxidação, capacidade de interagir com a luz, fazendo dela estruturas muito usadas para aplicações biológicas, terapêuticas e de diagnóstico. As propriedades físico-químicas das AuNPs permitem que elas sejam usadas em biomoléculas. A estabilidade das AuNPs depende do método de preparação, seu desenvolvimento é complicado e caro, sua produção tem um controle estrutural em uma faixa de tamanho, forma e química (KUMARI et al., 2019; RAMALINGAM, 2019).

As aplicações das AuNPs dependem da sua forma e também seu tamanho. Daruich (2019) cita aplicações de vários tipos de AuNPs como: nanobastões de ouro, usados como biossensores para matar células do câncer; na administração de medicamentos e em nanobolhas contendo AuNPs que penetram na parede celular do câncer e inibe o crescimento.

A adição de AuNPs a nanopartículas de carbono aumenta a área de superfície, tem uma transferência heterogênea de elétrons possibilitando seu uso em análises eletroquímicas (YANG et al., 2015). Yang (2015) utilizou essa vantagem para fazer folhas de grafeno auto-montadas e AuNPs foram usadas para a detecção simultânea e ácido úrico.

As AuNPs tem sido muito utilizada na preparação de sensores eletroquímicos em vários tipos de eletrodos, como o eletrodo de carbono vítreo e exibe resultados satisfatórios em comparação com as técnicas analíticas padrão (SIANGPROH et al., 2011).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Desenvolver sistemas eletroquímicos para determinar Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} pelas técnicas de VRAPD e VOQ utilizando eletrodos modificados com diferentes nanopartículas.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar soluções dos íons metálicos;
- Preparar uma suspensão/ dispersão dos NTCs e Au@C;
- Modificar o eletrodo com NTC, NTCtratado, NTC-NH₂, NTC/AU@C;
- Desenvolver um sensor eletroquímico usando NTC e Au@C para determinar Cu^{2+} e Pb^{2+} utilizando a VRAPD;
 - Construir curvas analíticas para a determinação de Zn com o eletrodo de CV modificado com NTC, NTCtratado, NTC-NH₂;
 - Desenvolver um sensor eletroquímico usando NTC e diversas variações de NTCs para determinar Zn utilizando a VOQ

4. MATERIAIS E METODOS

4.1 Reagentes e soluções

Todos os reagentes e solventes utilizados deste trabalho foram de grau analítico como os quais estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4 - Reagentes e solvente utilizados no trabalho.

Reagentes e solventes	Origem	Pureza
Acetato de sódio (C₂H₃NaO₂)	Êxodo científica	99,0 – 101,0 %
Ácido acético glacial	Dinâmica	99,7 %
Ácido clorídrico	Dinâmica	36,5 – 38,0 %
Ácido nítrico	Química Moderna	65%
Etanol (C₂H₆O)	Panreac	99,8 %
Ferrocianeto de Potássio (C₆N₆FeK₃)	Êxodo científica	98,5 – 102,0%
Dimetilformamida (C₃H₇NO)	Dinâmica	99%
Nanotubos de carbono de parede múltiplas (NTC)	Sigma-Aldrich	> 95%
Nanotubos de carbono de parede múltiplas funcionalizado com grupos amino (NTC-NH₂)	Sigma-Aldrich	> 95%
Nanopartículas de ouro (AU@C)	GCar	-
Solução de Zn²⁺	Spec Sol	1002 mg/L – 4 mg/L
Sulfato cúprico PA pentahidratado (CuSO₄.5H₂O)	Vetec	99%
Acetato de chumbo	Vetec	99,0 – 103,0 %

Fonte: Autora, 2019.

As análises foram realizadas em tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ (pH 4,5) e em HCl 0,1 mol L⁻¹. Na preparação das soluções teve o cuidado de utilizar utensílios de plástico e vidrarias limpas, para que não ocorresse possíveis contaminações.

4.2 LIMPEZA DO MATERIAL

As vidrarias utilizadas foram lavadas com detergente, água corrente e destilada. As vidrarias foram imersas em HNO_3 10% (v/v) por 24 horas, em seguida foram lavadas com água destilada para retirar o HNO_3 e com água deionizada. Esse tratamento com HNO_3 é feito para evitar possíveis contaminações da solução em contato com a vidraria, através da troca de íons adsorvidos na superfície da vidraria.

4.3 SOLUÇÕES ESTOQUE

As soluções foram preparadas com água deionizada obtida através do sistema Mili-Q Millipore. As soluções para os íons metálicos de Pb^{2+} e Cu^{2+} foram preparadas na concentração de 1000 mg L^{-1} em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Foi preparado também uma solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de Zn^{2+} em tampão acetato $0,1 \text{ M}$ pH 4,5 que foi medido com pHmetro modelo Quimis Q400A.

4.3.1 Preparo de dispersão de nanotubo de carbono (NTC), Au@C, (NTC/ Au@C)

Foi pesado 1 mg de NTC de paredes múltiplas em um eppendorf e dispersado em 1 mL de dimetilformamida (DMF). Essa mistura foi submetida a agitação no ultrassom da Cristófoli Equipamentos de Biossegurança LTDA (USC070236) de capacidade 2,5 L, frequência ultrasônica 42 kHz e potência 220 V; $\sim 0,17 \text{ kW}$; $-0,8 \text{ A}$, por 2 h para a melhor dispersão. Este mesmo procedimento foi feito para todas as variações de NTC.

As nanopartículas de ouro Au@C, cedidas pelo Laboratório GCar da Universidade Federal de Alagoas, foi pesado 1 mg de em um eppendorf e dispersado em 1 mL de dimetilformamida (DMF). Essa mistura foi submetida a agitação no ultrassom por 2 h para a melhor dispersão.

Para a dispersão/suspensão de NTC/Au@C preparou-se uma solução/dispersão e 1 mg NTC e 1 mg Au@C em 1mL de DMF em um eppendorf. Essa mistura foi submetida a agitação no ultrassom por 2 h para a melhor dispersão.

4.3.2 Procedimento de limpeza do eletrodo de carbono vítreo

O eletrodo de carbono vítreo passou por uma limpeza mecânica de polimento após ser deixado overnight em uma solução de ácido nítrico 10% (v/v) para eliminar possíveis impurezas que estejam adsorvidas em sua superfície.

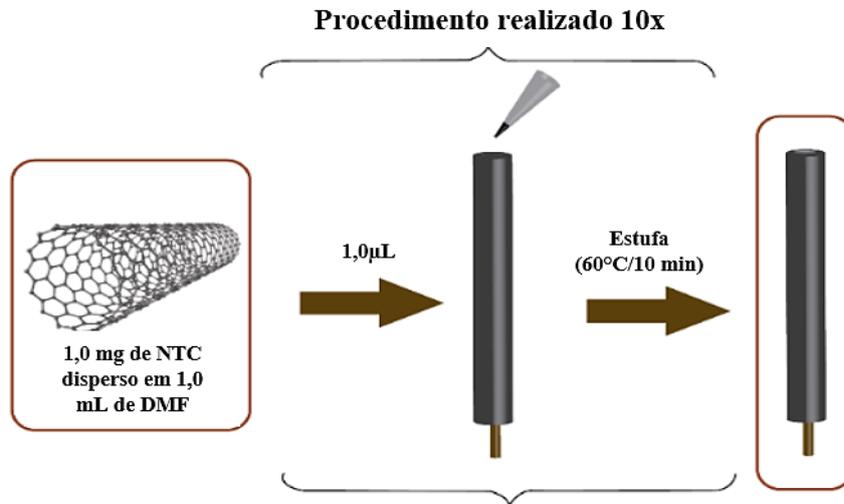
O eletrodo foi polido com alumina (0,5 μm) e lavado com água deionizada. Após esse procedimento de limpeza foi feita uma varredura via voltametria cíclica na faixa de potencial de $-0,3\text{V}$ a $-0,6\text{V}$ utilizando a solução de ferricianeto de potássio/ferrocianeto de potássio, para verificar a área eletroativa dos eletrodos.

4.4 Modificação do Eletrodo de carbono Vítreo

4.4.1 Eletrodo de carbono vítreo com (CV-NTC), (CV-NTC-NH₂), (CV-NTC_{tratado}), (CV-NTC/ Au@C).

A modificação foi realizada adicionando-se 1 μL de NTC na superfície do eletrodo de carbono vítreo previamente limpa, em seguida foi submetido ao processo de secagem utilizando a estufa de secagem da Dental Cirúrgica (EI-1-1), por 10 min a 60°C. Esse procedimento foi repetido por 10 vezes, totalizando 10 μL e em seguida o eletrodo foi utilizado para as análises. O mesmo foi feito para a solução/dispersão de (NTC/ Au@C) e para as variações de NTC, visto na Figura 12.

Figura 11 - Esquema de modificação do eletrodo de carbono vítreo.



Fonte: Adaptado de NASCIMENTO, 2019.

4.5 ESTUDO ELETROQUÍMICO

A análise eletroquímica foi realizada utilizando-se um sistema de três eletrodos: eletrodo de trabalho de carbono vítreo, referência de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$ (saturado) e um eletrodo auxiliar de Pt. As análises foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PGSTAT (AUT73222) da Metrohm Autolab®, o esquema pode ser visto na Figura 11.

Figura 12- Esquema para a análise eletroquímica.



Fonte: Autora, 2019.

Foram avaliados diferentes eletrodos de trabalho de carbono vítreo (CV) (BAS, diâmetro 1,6 mm) e modificados com diversos tipos de nanotubos de parede múltiplas (NTC) (Figura 5).

Tabela 5 - Eletrodos de trabalhos utilizados.

Eletrodo de trabalho	SIGLA
Eletrodo de carbono vítreo (CV)	CV
CV modificado com NTC	CV-NTC
CV modificado com NTC tratado	CV-NTC _{tratado}
CV modificado com NTC-NH ₂	CV-NTC-NH ₂
CV modificado com NTC/Au@C	CV-NTC/Au@C

Fonte: Autora, 2019.

Foram utilizados os métodos eletroquímicos de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial (VRAPD) e de voltametria de onda quadrada (VOQ).

A VRAPD foi realizada em uma cela eletroquímica com 5 mL de HCl 0,1 M adicionando 25 ppb dos metais de Pb²⁺ e Cu²⁺ com potencial de deposição de -0,8 V durante 300 s, enquanto a solução foi agitada com um agitador magnético da Biomixer 78 HW -1 Constant Temperature Magnetic Stirrer (11630), ~220 V; 60 Hz; 2 A, e desaerada com argônio. Após o tempo o tempo de pre-concentração a agitação foi

interrompida e em seguida ao tempo de equilíbrio de 10 s foi iniciada a varredura na faixa de potencial de -0,7 V a -0,3 V para o Pb^{2+} e para o Cu^{2+} de -0,5 V a -0,15 V. Para a análise simultânea a faixa utilizada foi de -0,8 V a -0,1 V amplitude do pulso de 50 mV.

A VOQ foi realizada em cela eletroquímica com 5mL de tampão fosfato 0,1 mol L^{-1} , adicionando-se concentrações conhecidas de padrão de Zn. A solução foi desaerada com argônio e, posteriormente, foi iniciada a varredura na faixa de -1,1 V a -0,5 V com amplitude do pulso de 25 mV, frequência de 50Hz, com potencial de deposição de -1,4 V durante 60 s. Os dados obtidos foram processados e tratados no Origin 8.0.

5. RESULTADOS E DISCURSÕES

Este trabalho é dividido em duas partes, a primeira consiste na construção de um sensor para detecção e quantificação eletroquímica de metais Cu^{2+} e Pb^{2+} em meio aquoso e meio ácido ($\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$) através de VRAPD. Esse sensor foi montado com a modificação física de um eletrodo de CV com NTC e Au@C , obtendo-se o eletrodo de trabalho de NTC/Au@C .

A segunda parte consiste na construção de vários sensores para determinação de Zn^{2+} , para tal foi utilizado como base o eletrodo de CV e a ele foi adicionado três tipos de NTC com diferentes propriedades, foram eles: nanotubos de carbono de parede múltiplas (NTC), nanotubos de carbono de parede múltiplas funcionalizadas com grupos amino (NTC-NH_2) e nanotubos de carbono de parede múltiplas após tratamento com ácido nítrico ($\text{NTC}_{\text{tratado}}$). Esses sistemas foram avaliados via VOQ e a determinação foi realizada em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5.

5.1 Eletrodo modificado para determinação de Cu^{2+} e Pb^{2+}

Visando obter um método sensível foi utilizado a voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial, essa técnica tem a capacidade de pré-concentrar eletroquimicamente o analito na superfície do eletrodo através da redução e em seguida as espécies são reoxidadas no momento da sua detecção. (SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, 2013)

As faixas de potencial mais utilizadas para detecção do cobre via VRAPD é de $-0,5 \text{ V}$ a $-0,15 \text{ V}$ e para o chumbo de $-0,8 \text{ V}$ a $-0,4 \text{ V}$, faixas onde os respectivos analitos são vistos, dessa forma as análises eletroquímicas foram feitas nas respectivas faixas de potencial para a cada respectivo metal. (SILVA, 2012) Para a detecção simultânea dos metais a faixa foi de $-0,8 \text{ V}$ a $-0,1 \text{ V}$, para que os potenciais dos dois metais fossem apreciados.

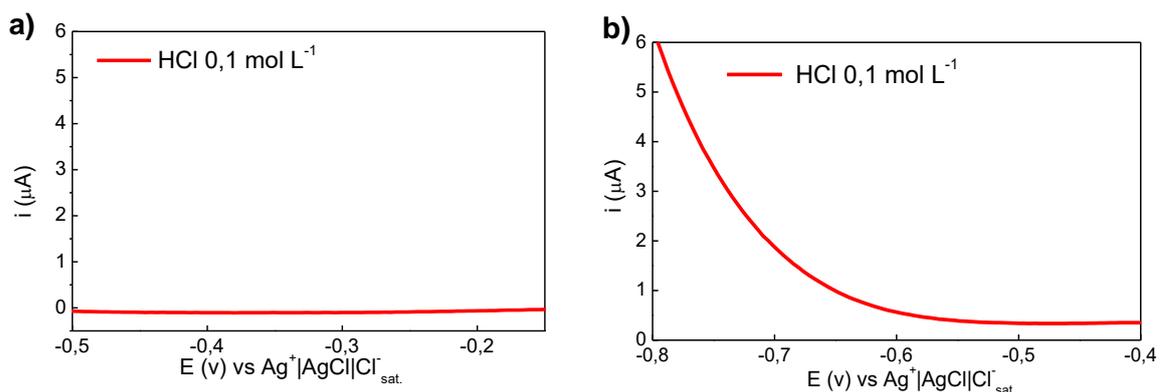
O meio em que a análise é realizada tem forte influência no comportamento eletroquímico do analito, é preferido o uso de meio aquoso e neutro para que seja gerado um menor custo e menos rejeitos, porém para que os metais estejam livres e em sua forma iônica é melhor o uso de meio ácido, pois nessas condições os metais

se encontram livres e possuem uma baixa reatividade entre eles o que confere estabilidade para uma análise confiável. Diante do exposto foi escolhido um meio ácido, HCl 0,1 mol L⁻¹ (pH = 1), que além de manter os íons estáveis e inertes ainda dispensa o uso de eletrólitos de suporte.

O potencial de deposição nessa análise é importante, visto que deve ser utilizado um potencial suficientemente alto para que os dois metais sejam reduzidos de forma efetiva. Silva (2012) e Tavares (2010) utilizaram o potencial de deposição de - 0,8 V, Tavares (2010) fez um estudo e percebeu que a medida que eram utilizados potenciais mais negativos a corrente de pico aumentava até o potencial de -0,8 V, proporcionando uma maior corrente e também uma maior sensibilidade. Sendo assim o potencial de - 0,8 V foi o potencial escolhido para essa análise. O tempo de deposição foi utilizado com base em outros trabalhos do grupo de pesquisa (SILVA, 2012).

Na Figura 13 temos os brancos referentes aos sistemas analisados de Cu²⁺ e Pb²⁺ separadamente, onde se observa a ausência de sinais analíticos na faixa de interesse.

Figura 13 – Brancos obtidos nas análises por VRAPD utilizando o eletrodo suportado em CV modificado com NTC/Au@C. a) Branco para a análise de Cu²⁺. b) Branco para a análise de Pb²⁺.

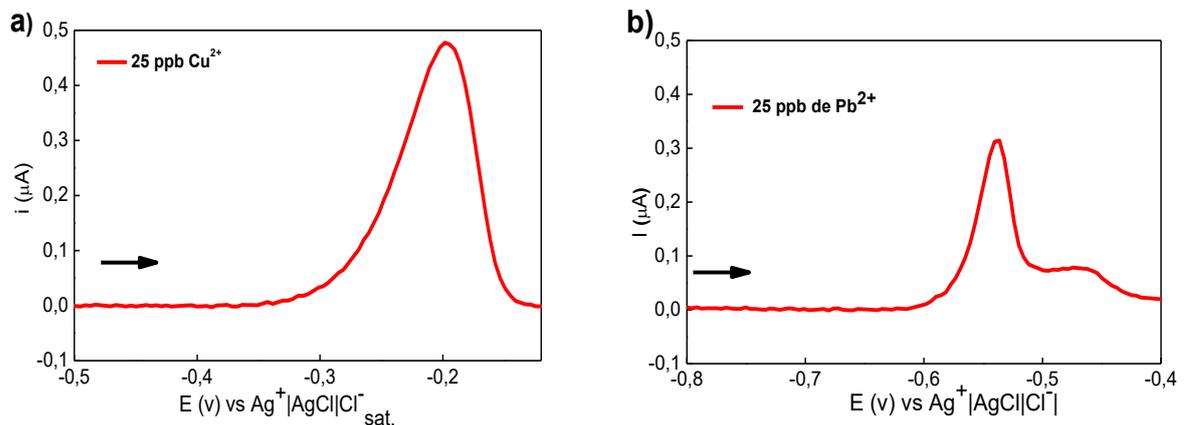


Fonte: Autora, 2019.

Inicialmente, para análise VRAPD utilizando eletrodo de CV modificado com NTC e Au@C, foram realizadas varreduras dos analitos separadamente (Cu²⁺ e Pb²⁺), observou-se na análise de Cu²⁺ a presença de sinal no potencial de - 0,3 V (Figura

14 - a) e na análise de Pb^{2+} a presença de sinal em potencial em torno de $-0,65\text{ V}$ (Figura 14 - b), resultados similares foram encontrados nos trabalhos de (OLIVEIRA SILVA et al., 2016).

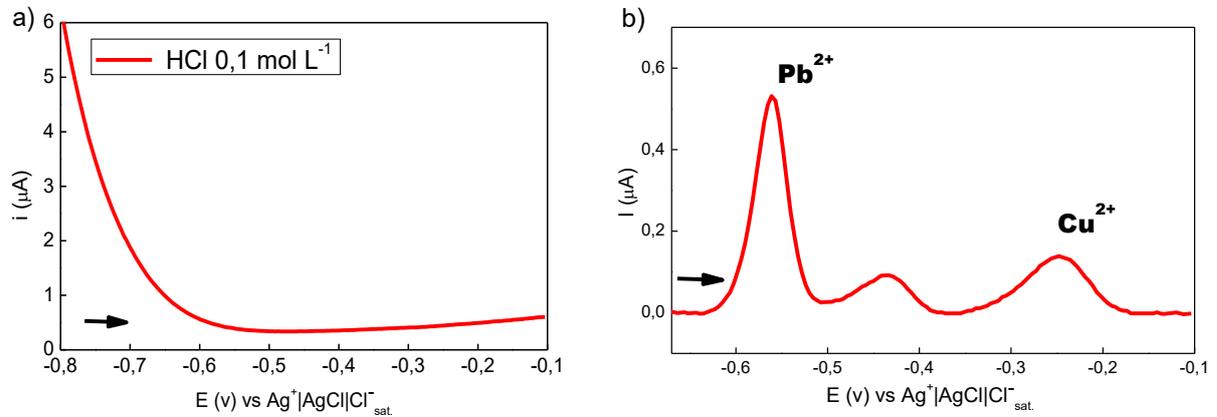
Figura 14 - Análise por VRAPD utilizando eletrodo CV modificado com NTC/Au@C. a) voltamograma para o Cu^{2+} . b) Voltamograma para Pb^{2+} .



Fonte: Autora, 2019.

Após o êxito na determinação desses metais separados, utilizando o eletrodo CV-NTC/Au@C, observou-se que a presença dos sinais em potenciais diferentes possibilita a análise dos dois analitos de modo simultâneo. Para essa análise utilizou-se Cu^{2+} e Pb^{2+} 25 ppb em $\text{HCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$. A determinação dos metais foi possível, obtendo-se os voltamogramas da Figura 15 – a, onde pode-se observar o branco em $\text{HCl } 0,1\text{ mol L}^{-1}$ sem sinais nas respectivas áreas dos metais e na Figura 15 - b, são observados dois sinais bem pronunciados, o primeiro em potencial de $-0,3\text{ V}$, referente ao Cu^{2+} , e no potencial de $-0,65\text{ V}$ e $-0,45\text{ V}$ para os íons de Pb^{2+} . Sinais duplos em análises de metais é amplamente relatado para análises de metais via ASV, os sinais duplos para o Pb^{2+} , já foram relatados na literatura (TAVARES, 2010).

Figura 15 - Análise por VRAPD em NTC/ Au@C. a) Branco para a análise de chumbo e cobre de b) Voltamograma para Cu^{2+} e Pb^{2+} .



Fonte: Autora, 2019.

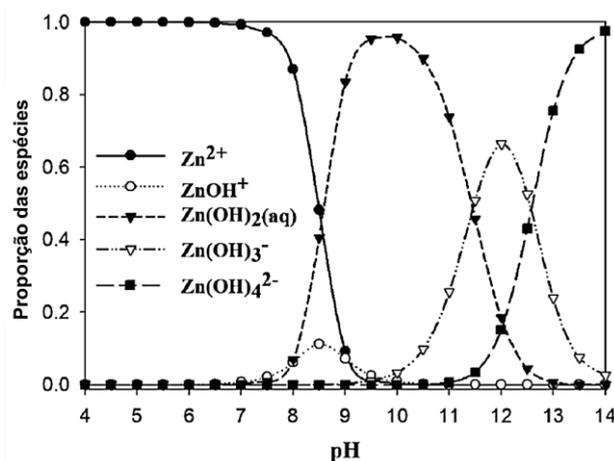
Dada a importância da detecção desses metais, visto que são contaminantes ambientais bioacumulativos e diante dos resultados obtidos, a otimização do método aqui desenvolvido possibilita a determinação à baixo custo desses metais separados e também juntos em amostras de água.

5.2 Eletrodo modificado para determinação de Zn^{2+}

As análises de determinação de Zn, primeiramente foram analisados quatro tipos de eletrodos modificados, sendo o primeiro eletrodo em CV sem modificação e em seguida foram avaliados os eletrodos modificados de: CV, CV-NTC, CV-NTC-NH₂ e CV-NTC_{tratado}, sendo o último submetido a tratamento ácido. O sistema para detecção de zinco em eletrodos modificados com variações de NTC é novo, não foi encontrado nada sobre ele na literatura. Para a melhor compreensão foi testado e avaliado as variáveis do sistema em VOQ.

Na figura 16, temos o coeficiente de atividade do zinco, que é a quantidade de íons livres presentes na solução para participar das reações, assumi valores de 0 a 1. No pH entre 4 e 7 o coeficiente de atividade é 1, logo nessa faixa de pH o zinco está mais disponível. Foi relatado por (KHAIRY et al., 2010a; SANTOS, 2016) o uso do pH de 4,5, o escolhido para as análises. Com posse dessa informações e com auxílio da literatura (KHAIRY et al., 2010a; KRUUSMA et al., 2004a) foi escolhido o tampão acetato para a determinação do zinco, pois, a região tamponante está entre 3,6 a 5,6, compreendendo o pH escolhido para análise eletroquímica.

Figura 16: Distribuição de espécies de zinco em diferentes pH.



Fonte : Adaptado de CHOI; SU; CHANG, 2013.

A faixa de potencial mais utilizada na literatura para a determinação de zinco via VOQ está entre -1,4 V a -0,8 V (KHAIRY et al., 2010a), através de estudos iniciais, a faixa foi limitada para -1,2 V a -0,8 V, pois observou-se a presença do sinal analítico no potencial de -0,9 V.

O zinco tem um potencial muito negativo e para que aconteça a sua eletrodeposição na superfície do eletrodo de forma eficiente é necessário a utilização de potenciais mais negativos, isso pode favorecer a formação de bolhas na superfície no eletrodo, causada pela redução de H^+ e a formação de $H_2(g)$ e também pode comprometer a modificação no eletrodo e a repetibilidade do método. Através de estudos primários em CV, variou-se o potencial de - 1,1 V a - 1,4 V, observou-se que no potencial de - 1,4 V em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ com pH 4,5 obteve-se sinais de zinco com uma corrente mais alta e sem a formação de bolhas em no eletrodo de CV.

Os parâmetros amplitude de pulso, tempo de deposição, frequência e tempo de deposição da VOQ também foram avaliados. Com base em estudos feitos anteriormente (KRUUSMA et al., 2004b), foi utilizado o tempo de deposição de 60 s. Segundo Fonseca (2016) uma maior amplitude de pulso pode ocasionar uma maior corrente capacitiva, esta surge quando é aplicado um potencial no eletrodo e ele adquire uma carga, devido ao carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Uma maior corrente capacitiva compromete a detecção do método eletroanalítico, sendo assim, a fim de melhorar a detecção do sistema foi escolhido a amplitude de pulso de 25 mV.

A frequência é outro parâmetro importante em VOQ, Fonseca (2016), relatou que valores altos de frequência não são bons para a utilização em análises de metais em VOQ. As análises de metais em níveis traço necessitam de baixos limites de detecção, utilizando altas frequências isso não é possível pois provoca um aumento significativo na corrente residual. A corrente residual é a corrente proveniente da redução/ oxidação de impurezas. Dessa forma o valor escolhido foi de 50 Hz. A tabela 6 apresenta os parâmetros para a determinação de zinco utilizando a VOQ.

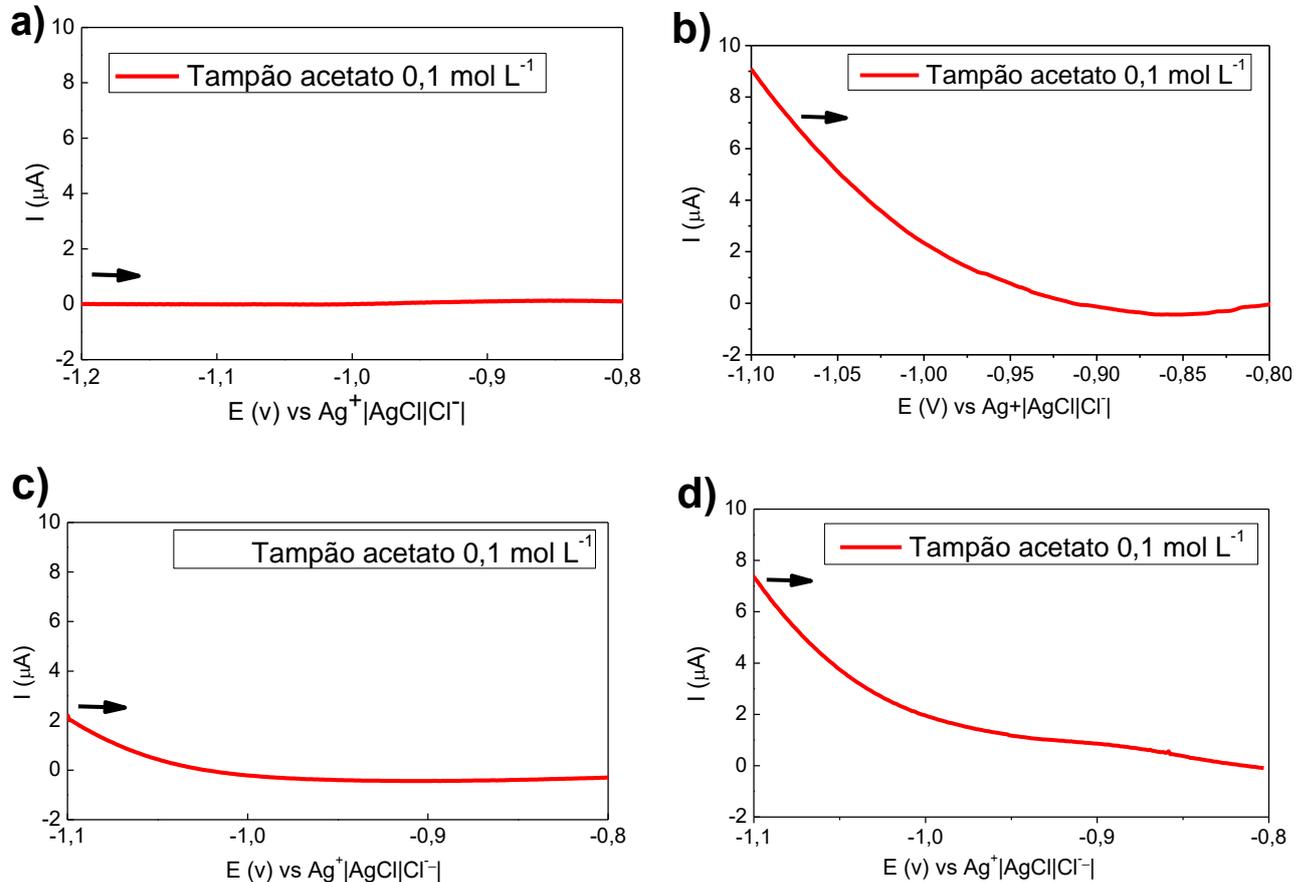
Tabela 6 – Parâmetros utilizados para a análise de zinco via VOQ.

Parâmetro	Escolhido
Potencial de deposição	-1,4 V
Tempo de eletrodeposição	60 s
Frequência	50 Hz
Amplitude do pulso	25 mV

Fonte: Autora, 2019.

Na Figura 17 temos os brancos referente aos sistemas analisados, onde se observa a ausência de sinais eletroquímicos nas respectivas áreas de interesse do analito.

Figura 17: Brancos obtidos das análises: a) Branco para a análise CV. b) Branco para a análise CV-NTC. c) Branco para a análise CV-NTC_{tratado}. d) Branco para a análise CV-NTC-NH₂.



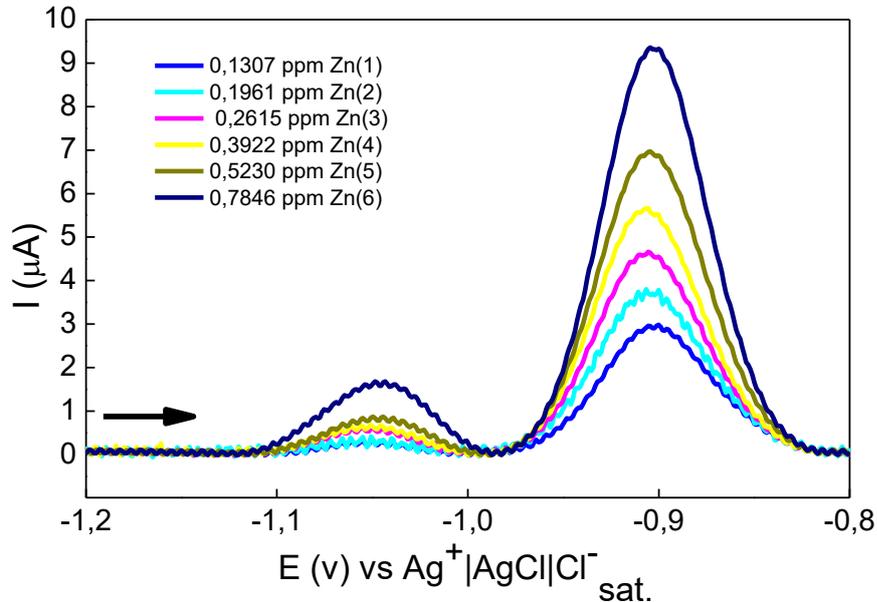
Fonte: Autora, 2019.

Utilizando as condições voltamétricas em VOQ, foi feito inicialmente a análise na superfície do eletrodo de CV previamente limpo, com a adições de concentrações conhecidas de Zn²⁺ na faixa de concentrações de 0,1307ppm a 0,7846 ppm mostrou sinais redox bem definidos em - 1,05 V e - 0.9 V. Foi observado um aumento de corrente com o aumento da concentração, sendo assim, a corrente foi proporcional a concentração do metal, como pode ser observado no voltamograma da Figura 18 e na curva de calibração analítica, Figura 19.

Segundo a literatura o zinco oxida para Zn²⁺, segundo a reação: $Zn^0 \rightleftharpoons +2e + Zn^{2+}$ (SKOOG, WEST, HOLLER, 2015). A análise de CV mostrou dois sinais em - 1,05 V e - 0.9 V, a formação de sinais duplos de zinco já foi relatado na literatura (KRÓLICKA; BOBROWSKI; KOWAL, 2006; PEI et al., 2014), é comum aparecer sinais duplos em análises de metais por voltametrias de redissolução. De acordo Fonseca

(2016) os sinais duplos de zinco são atribuídos a diferentes potenciais de redissolução do Zn^{2+} que é depositado em diferentes superfícies, comparado ao zinco depositado na superfície do eletrodo de CV, isso é bem comum em concentrações elevadas .

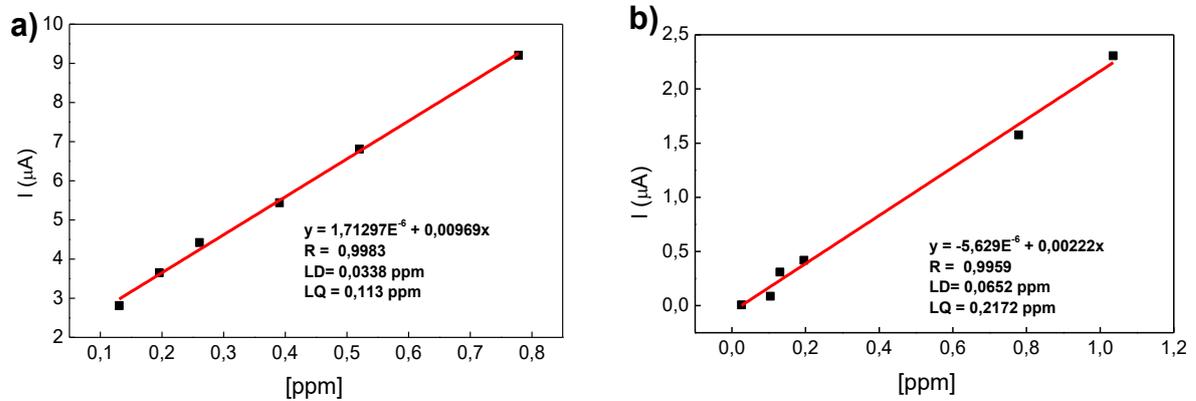
Figura 18 - Análise por VOQ, voltamograma para a Zn^{2+} em CV.



Fonte: Autora, 2019.

Os resultados obtidos na Figura 18 referentes aos sinais em torno de $-0,95\text{ V}$ e em $-1,05\text{ V}$, apresentaram linearidade com as adições de Zn, possibilitando a obtenção de curvas analíticas as quais podem ser visualizadas na Figura 19. Na Figura 19 visualizamos a curva para o sinal correspondente ao potencial de $-0,9\text{ V}$, ela apresentou coeficiente de correlação linear (R) de 0,9983 e obteve-se o limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) de 0,0338 ppm e 0,113 ppm. A curva para o sinal visto no potencial de $-1,05\text{ V}$ representada na Figura 19, apresentou um R= 0,9983 e obteve-se LD e LQ de 0,06515 ppm e 0,21718 ppm.

Figura 19 - Análise por VOQ em eletrodo de CV. a) Curva de calibração analítica para o pico de -0,9 V (LD=0,0338ppm ; LQ= 0,113 ppm). b) Curva de calibração analítica para o pico de -1,05 V (LD=0,0652ppm ; LQ= 0,2172 ppm).

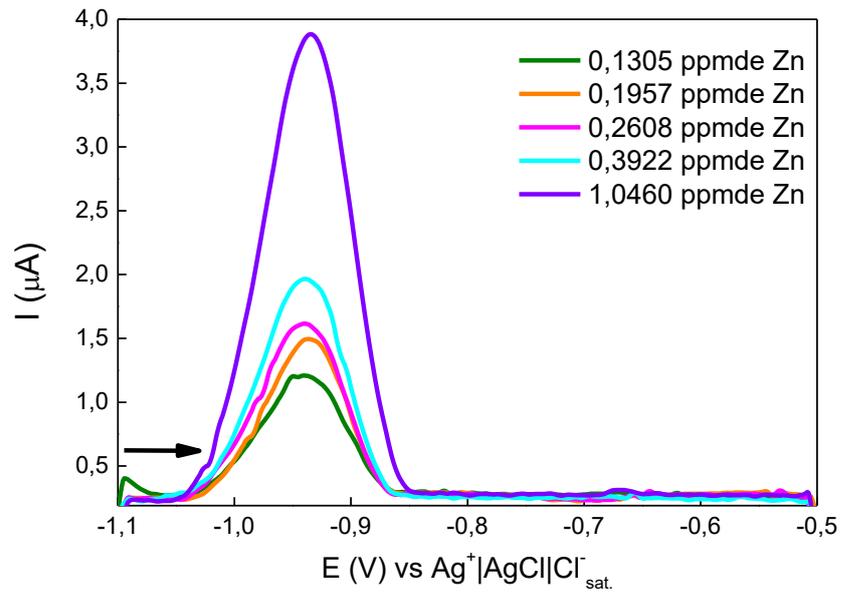


Fonte: Autora, 2019.

O método utilizando eletrodo de CV mostrou-se sensível, entretanto, visando LD/LQ menores também foram avaliados eletrodos modificados com NTC, estes materiais apresentam elevada área superficial e quando funcionalizados podem facilitar a interação com o analito, assim modificou-se eletrodo de CV com as seguintes variações de NTC: nanotubos de carbono de paredes múltiplas sem funcionalização (NTC), nanotubos de carbono de paredes múltiplas funcionalizados com grupos amino (NTC-NH₂) e nanotubos de carbono de paredes múltiplas submetidos a tratamento ácido (NTC_{tratado}).

A análise voltamétrica em VOQ com CV-NTC foi realizada com adições de solução padrão de Zn, obtendo-se na cela eletroquímica a faixa de concentrações de 0,1305ppm a 1,04 ppm, utilizou-se a faixa de potencial de - 1,1 V a - 0,5 V, observou-se apenas um sinal referente ao Zn²⁺ em - 0,95 V visto na Figura 20, diferente da análise em CV. Observa-se que com o aumento das concentrações do analito a corrente aumenta, sendo assim proporcionais.

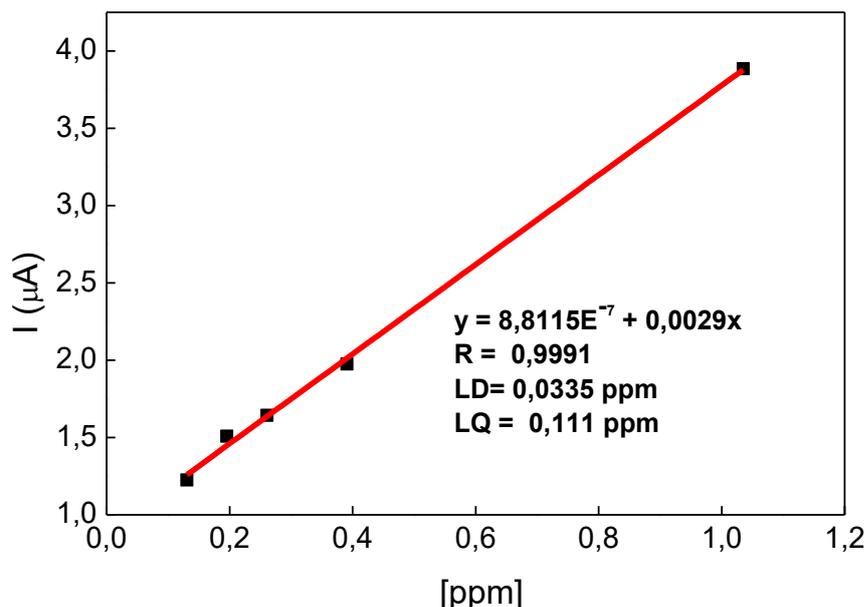
Figura 20 - Análise por VOQ, voltamograma para a Zn^{2+} em CV-NTC.



Fonte: Autora, 2019.

A linearidade dessa análise possibilitou a obtenção de curva analítica, a qual pode ser observada na Figura 21 de NTC mostrou uma linearidade de acordo com a correlação dos pontos de $R=0,9991$. Foram obtidos os valores de $LD=0,0335$ ppm; $LQ= 0,111$ ppm. Visto que o NTC que por ter seu tamanho reduzido, configura propriedades como elasticidade, alta condutividade e aumento da área superficial (SILVA, 2012), era esperado que com a utilização de NTC no sistema, conseguisse detectar concentrações mais baixas de zinco.

Figura 21 - Curva de calibração analítica para Zn^{2+} em CV-NTC.



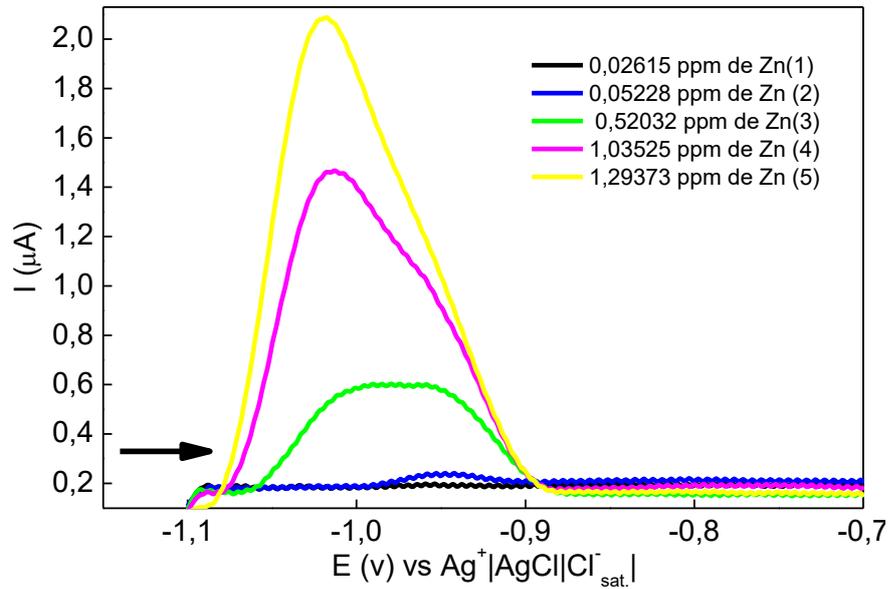
Fonte: Autora, 2019.

O eletrodo de CV-NTC demonstrou um LD e um LQ parecido com análise de CV, esperava-se que a modificação com NTC houvesse uma melhora na sensibilidade da análise. Isso pode ter ocorrido devido ao aparecimento de algumas bolhas na superfície do eletrodo, o que possivelmente ocasionou danos à modificação do eletrodo, acarretando assim em uma menor sensibilidade.

A análise voltamétrica em VOQ em eletrodo modificado CV-NTC_(tratado) mostrou um sinal em $-0,9$ V referente ao Zn^{2+} . Foram adicionadas concentrações na faixa de 0,0261 ppm a 0,52304 ppm, as correntes foram proporcionais as concentrações do analito (Figura 22).

Observando a Figura 22 o voltamograma apresentou um perfil com um sinais largos, isso possivelmente ocorreu por causa do tratamento ácido que o NTC foi submetido, este tratamento promove a remoção resíduos de catalisadores metálicos utilizados na síntese do NTC ou nanopartículas derivadas dos catalisadores utilizadas no crescimento do nanotubos, também retira porções que contem oxigênio que foram criadas na etapa de lavagem. O tratamento causa mudanças na morfologia do NTC, diminuindo o seu tamanho e permite a abertura de extremidades bloqueadas no nanotubos, ocasionando o aparecimento de grupos COOH e NH_2 . (COSTA, 2016; NASCIMENTO, 2019)

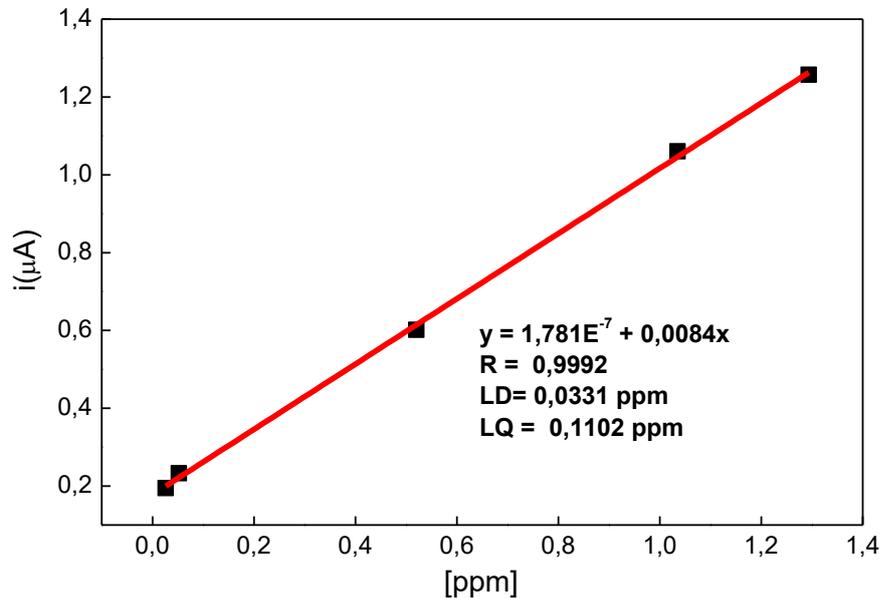
Figura 22 - Análise por VOQ, voltamograma para a Zn^{2+} em CV-NTC_{tratado}.



Fonte: Autora, 2019.

A curva analítica para o sistema de CV/NTC_{tratado} Figura 23 apresentou uma boa linearidade de acordo com correlação dos pontos de $R= 0,9992$ e a curva teve $LD= 0,0331$ ppm, $LQ=0,1102$ ppm.

Figura 23 - Análise por VOQ com NTC_{tratado}. Curva de calibração analítica para Zn (LD=0,0331 ppm, LQ=0,1102 ppm).

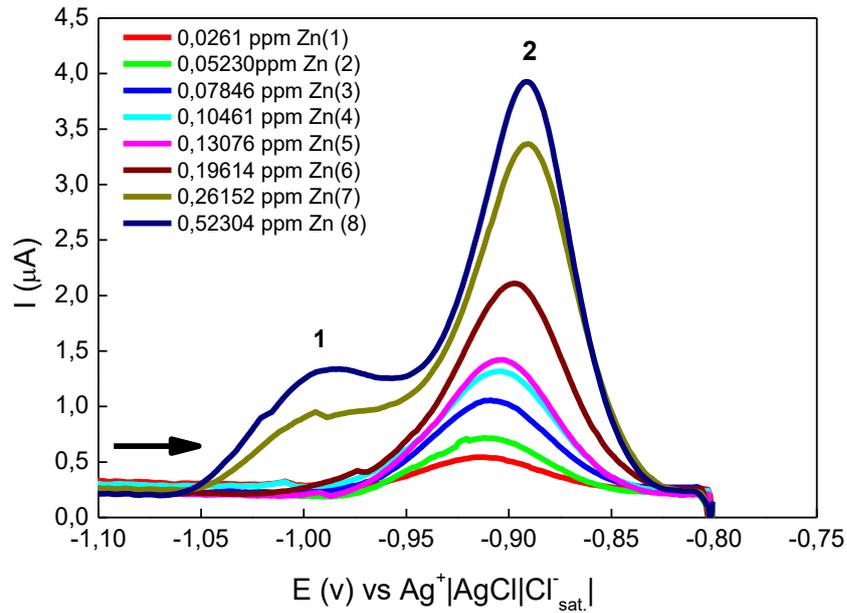


Fonte: Autora, 2019.

O sistema apresentado de NTC_{tratado} também obteve limites que foram comparáveis com as modificações anteriores de CV e NTC. Entretanto, os resultados apresentam picos não definidos, sendo preferencial a utilização dos métodos utilizando CV e NTC.

A Figura 24 mostra as análises para NTC-NH₂, esse eletrodo mostrou um comportamento distinto entre as análises de NTC. Observa-se os sinais referentes ao Zn com a presença de dois sinais na Figura 24: 1º pico em -0,99V e o 2º -0,9V), isso provavelmente pode ter ocorrido pois é comum aparecerem dois sinais em concentrações elevadas em análises de VOQ e o NTC pode conter impurezas metálicas advindas da síntese, favorecendo o aparecimento de sinais duplos. Foram adicionadas concentrações na faixa de 0,0261 ppm a 0,523 ppm, observa-se que a concentração foi proporcional a corrente.

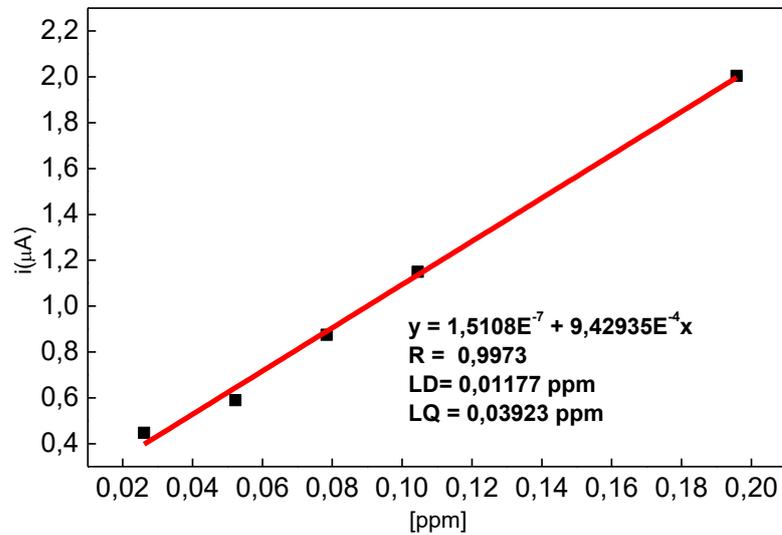
Figura 24 - Análise por VOQ, voltamograma para a Zn^{2+} em CV/NTC-NH₂.



Fonte: Autora, 2019.

A análise para o eletrodo de CV-NTC-NH₂ apresentou um menor limite de quantificação que o eletrodo CV (LD=0,0338ppm e LQ= 0,113 ppm), NTC (LD=0,01177 ppm, LQ= 0,03923 ppm) e o NTC_{tratado} (LD= 0,0331 ppm, LQ=0,1102 ppm), a análise demonstrou que a modificação utilizada teve baixos limites, configurando ao eletrodo de CV-NTC-NH₂ uma maior sensibilidade observado na Figura 25. A análise também teve uma boa linearidade de 0,9973.

Figura 25 - Análise por VOQ com NTC-NH₂. Curva de calibração analítica para Zn (LD=0,01177 ppm, LQ= 0,03923 ppm)



Fonte: Autora, 2019.

As análises não puderam ser repetidas, pois os sistemas começaram a apresentar muitas bolhas, impossibilitando o uso. A formação de H₂ no eletrodo provoca erros nas análises e também pode causar danos a modificação no eletrodo e com isso pode tornar o método menos sensível.

De acordo os resultados obtidos para LD e LQ, observados na Tabela 7 para a determinação Zn, os melhores resultados foram para as análises de CV-NTC e CV-NTC-NH₂ visto que obtiveram bons limites de quantificação e de detecção, sendo que para a análise de CV-NTC-NH₂ o LD e o LQ foi mais sensível (LD= 0,01177 e LQ=0,03923). O eletrodo de CV-NTC-NH₂ mostra uma boa linearidade, seguindo o coeficiente de correlação linear, boa sensibilidade e tem-se menores valores de LD e LQ que os eletrodos CV, CV-NTC, CV-NTC_{tratado}.

Tabela 7 - LD e LQ para os eletrodos de CV, CV-NTC, CV-NTC-NH₂, CV-NTC_{tratado}.

	LD ppm	LQ ppm	r
CV	0,0338	0,113	0,9983
CV-NTC	0,0335	0,111	0,9991
CV-NTC-NH₂	0,01177	0,03923	0,9973
CV-NTC_{tratado}	0,0331	0,1102	0,9992

Fonte: Autora, 2019.

A Tabela 8 mostra trabalhos apresentados na literatura, incluindo o estudo apresentado nesse trabalho focando na determinação de zinco.

Alguns destes trabalhos apresentaram ótimos LDs e LQs como por exemplo (RAMAN et al., 2019), (ZHU et al., 2014), (FUENTES-CID et al., 2012), (ARBAB-ZAVAR et al., 2012). Embora estes métodos apresentem melhores valores para LD e LQ, o método se torna relativamente mais caro, pois necessita de aparatos mais sofisticados, quando comparado com as técnicas eletroanalíticas. Na análise de (KRUUSMA et al., 2004a) e (KHAIRY et al., 2010a) usando a técnica de VOQ tem-se um bom custo benefício e uma compatibilidade ambiental. Comparado a esses trabalhos apresentados o nosso trabalho tem vantagens das técnicas eletroanalíticas, como compatibilidade ambiental, bom custo benefício, possível miniaturização, associada a bons limites de quantificação e de detecção para a determinação de zinco.

Tabela 8 - Trabalhos da literatura com metodologias para a determinação de Zn.

Método	LD (ppm)	LQ (ppm)	Autor
AAS Espectrometria de absorção atômica	0,0103	0,0159	(RAMAN et al., 2019)(ARBAB-ZAVAR et al., 2012)
CVG-AFS	0,0002	–	(ZHU et al., 2014)
ICPAES	0,0014	0,0045	(FUENTES-CID et al., 2012)
ICP-OES	0,00001	0,0011	(ARBAB-ZAVAR et al., 2012)
VOQ	0,0187	0,0261	(KRUUSMA et al., 2004a)
VOQ	0,033	0,075	(KHAIRY et al., 2010b)
VOQ	0,01177	0,03923	Este trabalho

Fonte: Autora, 2019.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho desenvolveu sistemas eletroquímicos capazes de determinar zinco, cobre e chumbo. Para a determinação de Cu^{2+} e Pb^{2+} foi avaliado o sensor utilizando a modificação física de um eletrodo em CV com NTC e Au@C .

O sistema eletroquímico utilizando a VRAPD demonstrou um desempenho qualitativo para determinar os metais de Cu^{2+} e Pb^{2+} em solução aquosa, contudo o sistema eletroquímico precisa ser otimizado. O sistema necessita de estudos quantitativos e também um estudo de interferentes.

O sistema eletroquímico para a determinação de Zn^{2+} , foi avaliado o eletrodo de CV modificado com NTC, NTC- NH_2 , NTC_{tratado}. O eletrodo CV-NTC- NH_2 obteve sinais duplos de zinco, relatados na literatura e provavelmente ocorre devido aos potenciais de diferentes superfícies. As concentrações proporcionais de corrente possibilitaram a construção de uma curva com boa linearidade $r=0,9973$ e bons limites de detecção e quantificação respectivamente $\text{LD}=0,01177$ ppm, $\text{LQ}=0,03923$ ppm, possibilitando uma boa sensibilidade a esse sistema.

O sistema com o eletrodo de NTC tratado para Zn^{2+} apresentou uma linearidade de $R=0,9992$ e a curva teve $\text{LD}=0,0331$ ppm, $\text{LQ}=0,1102$ ppm, os sinais no voltamograma foram largos, isso pode ter ocorrido devido ao tratamento ácido do NTC ao qual foi submetido.

O eletrodo desenvolvido com base em CV e modificado com NTC possibilitou uma construção de uma curva analítica de Zn^{2+} , a qual apresentou uma boa linearidade dos pontos de $R=0,9991$ e valores de $\text{LD}=0,0335$ ppm; $\text{LQ}=0,111$ ppm. Esse eletrodo apresentou pequenas bolhas no sistema e isso pode ter ocasionado dano a modificação no eletrodo.

O eletrodo de CV mostrou sinais eletroquímicos duplos de zinco, esses sinais já são relatados na literatura e ocorre devido aos potenciais de diferentes superfícies. A dados possibilitaram a construção da curva que obteve um $R=0,9983$ e obteve-se LD e LQ de $0,06515$ ppm e $0,21718$ ppm.

7. Perspectivas

Realizar a curva analítica para os metais de Cu^{2+} e Pb^{2+} , fazer a otimização do sistema eletroquímico e o estudo de interferentes.

Realizar o estudo com amostras reais para os metais de Cu^{2+} e Pb^{2+} .

Realizar o estudo de possíveis interferentes para o zinco.

REFERÊNCIAS

AGGETT, P. J. Encyclopedia of Human Nutrition. **Encyclopedia of Human Nutrition**, v. 1, p. 397–403, 2013.

ALIM, S. et al. Recent uses of carbon nanotubes & gold nanoparticles in electrochemistry with application in biosensing: A review. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 121, n. August, p. 125–136, 2018.

ANDRADE, M. L. A. DE et al. Indústria Do Cobre. **Mineração e Metalurgia**, p. 1–33, 1997.

ARBAB-ZAVAR, M. H. et al. Evaluation of electrochemical generation of volatile zinc hydride by heated quartz tube atomizer atomic absorption spectrometry. **Analytical Sciences**, v. 28, n. 7, p. 717–722, 2012.

ARDUINI, F. et al. Bismuth-modified electrodes for lead detection. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1295–1304, 1 dez. 2010.

ATKINS, P. **Princípios de Química - Questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª ed. [s.l: s.n.].

BANSOD, B. et al. A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, p. 443–455, 15 ago. 2017.

BARCELOS, T. D. DE J. **Cobre vital ou prejudicial para a saúde humana?** [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10400.6/747>>.

BECKER, D.; BECKER, D. Evolution of Pigments and Dyes. **Color Trends and Selection for Product Design**, p. 213–222, 1 jan. 2016.

BHATTACHARYYA, B. Electrochemical Microsystem Technology. **Electrochemical Micromachining for Nanofabrication, MEMS and Nanotechnology**, p. 205–217, 2015.

CÁMARA-MARTOS, F.; MORENO-ROJAS, R. Zinc: Properties and

Determination. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 638–644, 1 jan. 2016.

CHEN, S.-H. et al. Electrochemical spectral methods for trace detection of heavy metals: A review. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 106, p. 139–150, 1 set. 2018.

CHOI, C. H.; SU, Y. W.; CHANG, C. H. Effects of fluid flow on the growth and assembly of ZnO nanocrystals in a continuous flow microreactor. **CrystEngComm**, v. 15, n. 17, p. 3326–3333, 2013.

CLIMENT, V.; FELIU, J. M. Cyclic Voltammetry. **Encyclopedia of Interfacial Chemistry**, p. 48–74, 1 jan. 2018.

COSTA, E. DE O. **DESENVOLVIMENTO DE SENSOR NANOESTRUTURADO E BIOSSENSOR DE dsDNA PARA DETERMINAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS DE INTERESSE BIOLÓGICO: NITROTIROSINA, ÁCIDO ASCÓRBICO E ÁCIDO ÚRICO**. Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2016.

COUTO, G. G. DO. **Nanopartículas de níquel: síntese, caracterização, propriedades e estudo de sua utilização como catalisadores na obtenção de nanotubos de carbono**Paraná, 2006.

DE SOUZA FILHO, A. G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695–1703, 2007.

EL-ADS, E. H.; GALAL, A.; ATTA, N. F. Electrochemistry of glucose at gold nanoparticles modified graphite/SrPdO₃ electrode – Towards a novel non-enzymatic glucose sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 749, p. 42–52, 15 jul. 2015.

FONSECA, W. T. DA. **Determinação Voltamétrica De Zinco Empregando Eletrodos Quimicamente Modificados Com Bismuto**. Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 2016.

FUENTES-CID, A. et al. Comparison of two lab-made spray chambers based on MSISTM for simultaneous metal determination using vapor generation-inductively

coupled plasma optical emission spectroscopy. **Analytica Chimica Acta**, v. 749, p. 36–43, 2012.

FURTADO, J. G. C. **Estudo De Impactos Ambientais Causados Por Metais Pesados Em Água Do Mar Na Baía De São Marcos : Correlações E Níveis Background Study of Environmental Impacts Caused By Heavy Metals in Seawater in São Marcos Bay : Correlations and Levels Background** . João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, 2007.

IHSANULLAH et al. Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications. **Separation and Purification Technology**, v. 157, p. 141–161, 2016.

JAIN, R. et al. Advances in Imaging-Assisted Sensing Techniques for Heavy Metals in Water: Trends, Challenges, and Opportunities. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, p. 115758, 29 nov. 2019.

KHAIRY, M. et al. Disposable bismuth oxide screen printed electrodes for the sensing of zinc in seawater. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1455–1459, 2010a.

KHAIRY, M. et al. Disposable bismuth oxide screen printed electrodes for the sensing of zinc in seawater. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1455–1459, 2010b.

KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A.; KOWAL, A. Effects of electroplating variables on the voltammetric properties of bismuth deposits plated potentiostatically. **Electroanalysis**, v. 18, n. 17, p. 1649–1657, 2006.

KRUUSMA, J. et al. Electroanalytical detection of zinc in whole blood. **Analytica Chimica Acta**, v. 510, n. 1, p. 85–90, 2004a.

KRUUSMA, J. et al. Electroanalytical detection of zinc in whole blood. **Analytica Chimica Acta**, v. 510, n. 1, p. 85–90, 10 maio 2004b.

KUMARI, Y. et al. Gold nanoparticles: New routes across old boundaries. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 274, p. 102037, 1 dez. 2019.

LABULO, A. H. et al. Advances in carbon nanotubes as efficacious supports for

palladium-catalysed carbon–carbon cross-coupling reactions. **Journal of Materials Science**, v. 52, n. 16, p. 9225–9248, 2017.

LIMA, D. M. Tabela brasileira de composição de alimentos. **Nepa-Unicamp**, v. 4, n. 4, p. 161, 2011.

LIN, Y. et al. Detection of heavy metal by paper-based microfluidics. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 83, p. 256–266, 15 set. 2016.

LIU, L. et al. Application of Nanotechnology in the Removal of Heavy Metal From Water. **Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization**, p. 83–147, 1 jan. 2019.

MARET, W.; SANDSTEAD, H. H. Zinc requirements and the risks and benefits of zinc supplementation. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology**, v. 20, n. 1, p. 3–18, 2006.

MEZZAROBA, L. et al. The role of zinc, copper, manganese and iron in neurodegenerative diseases. **NeuroToxicology**, v. 74, p. 230–241, 1 set. 2019.

NASCIMENTO, S. DOS S. **Desenvolvimento de método eletroquímico para análise de carbamato de etila em cachaças comerciais**. Maceió: [s.n.].

NEEDLEMAN, H. L.; BELLINGER, D. C. Lead Hazards and Poisoning. **International Encyclopedia of Public Health**, p. 377–383, 1 jan. 2017.

ODIJK, M. et al. A microfluidic chip for electrochemical conversions in drug metabolism studies. **Lab on a Chip**, v. 9, n. 12, p. 1687–1693, 2009.

OLIVEIRA SILVA, A. C. et al. Electrochemical Study of Carbon Nanotubes/Nanohybrids for Determination of Metal Species Cu²⁺ and Pb²⁺ in Water Samples. **Journal of Analytical Methods in Chemistry**, v. 2016, p. 1–12, 2016.

OTAROLA, J. et al. Square Wave Voltammetry: An Alternative Technique to Determinate Piroxicam Release Profiles from Nanostructured Lipid Carriers. **ChemPhysChem**, n. Scheme 1, p. 2322–2328, 2016.

PEI, X. et al. Disposable copper-based electrochemical sensor for anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 86, n. 10, p. 4893–4900, 2014.

PRAVDA, M. Electrochemical analysis. **Encyclopedia of Dairy Sciences**, v. 1, n. 5, p. 79, 2011.

RAMALINGAM, V. Multifunctionality of gold nanoparticles: Plausible and convincing properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 271, p. 101989, 1 set. 2019.

RAMAN, S. P. et al. Alginate aerogels carrying calcium, zinc and silver cations for wound care: Fabrication and metal detection. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 153, p. 104545, 1 nov. 2019.

RITCHEY, A. K.; O'BRIEN, S. H.; KELLER, F. G. Hematologic Manifestations of Childhood Illness. **Hematology**, p. 2215- 2237.e9, 1 jan. 2018.

ROBLES, A. D. et al. The electrochemical reaction mechanism of arsenic on gold analyzed by anodic stripping Square-wave voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 227, p. 447–454, 10 fev. 2017.

RODRIGUES, O. M. P. R. et al. Avaliação do desempenho escolar de crianças contaminadas por chumbo. **Psicologia Escolar e Educacional**, v. 18, n. 3, p. 537–546, 2014.

SANTOS, S. B. **DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA SIMULTÂNEA DE CHUMBO, CÁDMIO E ZINCO EM AMOSTRAS DE COSMÉTICOS UTILIZANDO O ELETRODO DE FILME DE BISMUTO**. Florianópolis: [s.n.].

SARGENTELLI, VAGNER. MAURO, ANTONIO EDUARDO. MASSABNI, A. C. ASPECTOS DO METABOLISMO DO COBRE NO HOMEM. 1995.

SIANGPROH, W. et al. Nanoparticle-based electrochemical detection in conventional and miniaturized systems and their bioanalytical applications: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 690, n. 1, p. 10–25, 25 mar. 2011.

SILVA, A. C. O. **ESTUDO ELETROQUÍMICO DE NANOMATERIAIS PARA**

DETERMINAÇÃO DAS ESPÉCIES METÁLICAS Cu²⁺ e Pb²⁺. Maceió: [s.n.].

SILVA, E. G. DA. **Estudo da interação de carreadores com compostos naturais bioativos, via espectroscopia e eletroquímica: avaliação e desenvolvimento de plataformas contendo sistemas de nanocarreadores híbridos, conjugados com pontos quânticos de CdSe/CdS.** Maceió: Universidade Federal de Alagoas, 2018.

SILVA, L. V. DA. **DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS BASEADOS EM NANOTUBOS DE CARBONO E POLÍMEROS DE ÁCIDO FERÚLICO E CAPSAICINA PARA DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE 3-NITRO-L-TIROSINA, EPINEFRINA E DOPAMINA** Maceió, 2017.

SIOTTO, M.; SQUITTI, R. Copper imbalance in Alzheimer's disease: Overview of the exchangeable copper component in plasma and the intriguing role albumin plays. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 371, p. 86–95, 15 set. 2018.

SKOOG, HOLER, CROUCH, WEST, C. **Fundamentos de Química Analítica.** 9 ed ed. [s.l: s.n.]. v. 53

SKOOG, WEST, HOLLER, C. **Fundamentos de Química Analítica.** 9^a ed ed. [s.l: s.n.].

SUN, J. et al. Signal enhancement of electrochemical DNA biosensors for the detection of trace heavy metals. **Current Opinion in Electrochemistry**, v. 17, p. 23–29, 1 out. 2019.

TATSUMI, H. The Dawn of Electrochemistry. **Review of Polarography**, v. 46, n. 1, p. 3–7, 2000.

TAVARES, E. F. L. **Desenvolvimento de eletrodo modificado com nanotubos de carbono e ácido ascórbico para a determinação simultânea de cobre e chumbo em cachaça.** [s.l.] Universidade Federal de Lavras, 2010.

TRINDADE, J. F. E. Nanotubos De Carbono PROPRIEDADES E FUNCIONALIZAÇÃO. **Revista de Información, Tecnología**, n. November 2011, p.

7–18, 2011.

VASANTHI, S.; DEVENDIRAN, M.; NARAYANAN, S. S. A mercury free electrode for anodic stripping voltammetric determination of Pb (II) ions using poly zincon film modified electrode. **Applied Surface Science**, v. 422, p. 138–146, 15 nov. 2017.

WANG, J. et al. Electrical properties and applications of graphene, hexagonal boron nitride (h-BN), and graphene/h-BN heterostructures. **Materials Today Physics**, v. 2, p. 6–34, 2017.

WU, Q. et al. Contamination, toxicity and speciation of heavy metals in an industrialized urban river: Implications for the dispersal of heavy metals. **Marine Pollution Bulletin**, v. 104, n. 1–2, p. 153–161, 15 mar. 2016.

YANG, C. et al. Recent trends in carbon nanomaterial-based electrochemical sensors for biomolecules: A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 887, p. 17–37, 5 ago. 2015.

ZHANG, W.; WANG, D.; ZHENG, W. A semiconductor-electrochemistry model for design of high-rate Li ion battery. **Journal of Energy Chemistry**, v. 41, p. 100–106, 1 fev. 2020.

ZHU, Z. et al. Cold vapor generation of Zn based on dielectric barrier discharge induced plasma chemical process for the determination of water samples by atomic fluorescence spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 29, p. 7523–7531, 2014.

ZORODDU, M. A. et al. The essential metals for humans: a brief overview. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 195, n. November 2018, p. 120–129, jun. 2019.