

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

**ANDRÉA CLAUDIA OLIVEIRA SILVA**

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE NANOMATERIAIS PARA DETERMINAÇÃO  
DAS ESPÉCIES METÁLICAS  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .**

Maceió – AL

2012

ANDRÉA CLAUDIA OLIVEIRA SILVA

**ESTUDO ELETROQUÍMICO DE NANOMATERIAIS PARA DETERMINAÇÃO DAS  
ESPÉCIES METÁLICAS  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de mestre na área de Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiane Caxico de  
Abreu Galdino

**Catálogo na fonte**  
**Universidade Federal de Alagoas**  
**Biblioteca Central**  
**Divisão de Tratamento Técnico**

**Bibliotecária Responsável: Fabiana Camargo dos Santos**

S586e

Silva, Andréa Claudia Oliveira.

Estudo eletroquímico de nanomateriais para determinação das espécies metálicas  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  / Andréa Claudia Oliveira Silva. – 2012. 157 f. : il., grafs. e tabs.

Orientador: Fabiane Caxico de Abreu Galdino.

Dissertação (Mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2012.

Bibliografia. f. 151-157.

1. Espécies metálicas. 2. Redissolução anódica. 3. Eletrodos quimicamente modificados. 4. Nanomateriais. 5. Filmes metálicos.

I. Título.

CDU: 543.63



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E  
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões  
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins  
57072-970, Maceió-AL, Brasil  
Fone: (82) 3214-1384, Fax (82) 3214-1384  
email: cpgqb@qui.ufal.br

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Andréa Claudia Oliveira Silva**, intitulada: “**Estudo Eletroquímico de Nanomateriais para Determinação das Espécies Metálicas Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>**”, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 22 de março de 2012, às 09h00min, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof.ª Dr.ª Marília Oliveira Fonseca Goulart  
Orientadora – PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. Mario Roberto Meneguetti  
PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr. José Ginaldo da Silva Júnior  
UFAL

**Aos meus pais Marizete Maria de Oliveira e  
Milton Luiz Silva Filho pelo apoio incondicional**

**Dedico.**

## **AGRADECIMENTOS**

À Deus por me proporcionar esta oportunidade, sabedoria e discernimento.

Aos meus pais, irmã e namorado por todo apoio, incentivo e participação aos estudos.

À Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Fabiane Caxico de Abreu Galdino, pela orientação, tanto ao trabalho, quanto ao decorrer do curso de mestrado.

Aos meus amigos de laboratório pelo apoio, amizade e por tornar procedimentos experimentais cansativos em momentos agradáveis.

Aos colegas do curso, que contribuíram com sua amizade e incentivo para a realização deste trabalho.

Ao Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL): Prof. D<sup>o</sup> Mario Roberto Meneghetti e Luis Carlos Ferreira Oliveira.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (IQ/UNICAMP): Prof. D<sup>o</sup> Lauro Tatsuo Kubota e Mariana Pereira Massafera.

A CAPES e CNPq pelo apoio financeiro;

**A manifestação consciente do pensamento, por meio da fala ou da ação, com qualquer fim, é Arte... De sua primeira a sua última obra, a Arte é o uso voluntário do espírito e a combinação de coisas para servir a seu fim (Ralph Waldo Emerson).**

## RESUMO

O desenvolvimento de procedimentos analíticos que permitem determinar concentrações baixas de espécies metálicas em águas é de extremo interesse, e vem sendo objeto de estudo recente em química analítica, uma vez que, a limitação legal dos índices máximos de espécies metálicas torna imprescindível seu monitoramento, com importância tanto econômica, quanto ambiental. Desta forma, no presente trabalho será abordada a determinação dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  pela Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial (DPASV), técnica escolhida, devido ao baixo custo, sensibilidade e seletividade, fazendo uso de eletrodos quimicamente modificados. A mobilização de carbono vítreo com CNT, CNT/Hg, CNT/Bi e CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, segundo o mapeamento da superfície eletródica mostrou boa eletroatividade dos nanomateriais e dos filmes metálicos, de tal modo que, foram realizadas as modificações na superfície do eletrodo de carbono vítreo, e identificada a melhor imobilização. O estudo foi executado em meio ácido HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, com amostras padrão dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . A melhor mobilização para as espécies em estudo foi o eletrodo GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> com LD= 0,4769 ppb, LQ=1,5898 ppb, r=0,9976 e equação de regressão linear  $y= 0,0708 + 0,1258x$  para  $\text{Pb}^{2+}$ . Quanto ao íon  $\text{Cu}^{2+}$ , LD= 0,3687 ppb, LQ= 1,2293 ppb, r=0,9964 e equação de regressão linear  $y= 0,4426 + 0,5930x$ . O sistema eletroanalítico foi otimizado em função deste eletrodo, e efetuado a determinação simultânea de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , que com bons resultados pode ser feita a aplicação do método analítico a amostra real, amostra de água potável, concluindo que o estudo pode ser aplicado como perspectiva em determinação de espécies metálicas a amostras ambientais, como águas naturais.

**Palavras-chave:** Espécies metálicas. Redissolução anódica. Eletrodos quimicamente modificados. Nanomateriais. Filmes metálicos.

## ABSTRACT

The development of analytical procedures for determining low concentrations of metal species in water is of extreme interest, and has been the subject of a recent study in analytical chemistry, since the legal limitation of the maximum levels of metal species necessitates its monitoring, which are important of both economically, and environmentally. Thus, in this paper will look at the determination of metal ions  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV) as a low cost technique, sensitivity and selectivity, making use of chemically modified electrodes. The mobilization of glassy carbon with CNT, CNT / Hg, CNT / Bi and CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> second mapping electrode surface showed good electroactivity of nanomaterials and metal films, so that the changes were performed on the surface of glassy carbon electrode, and identified the best immobilization. The study was performed in acidic HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, with standard samples of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ . The best mobilization for the species under study was the electrode GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> with LOD = 0,4769 ppb, ppb LOQ = 1,5898, r = 0,9976 and the linear regression equation  $y = 0,0708 + 0,1258x$  for  $\text{Pb}^{2+}$ . As the ion  $\text{Cu}^{2+}$ , LOD = 0,3687 ppb, ppb LOQ = 1,2293, r = 0,9964 and the linear regression equation  $y = 0,4426 + 0,5930 x$ . The system electroanalytical was optimized as a function of the electrode, and made the simultaneous determination of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$ , which with good results may be the application of the analytical method to sample real drinking water sample, concluding that the study can be applied as a perspective determination of metal species in the environmental samples, such as natural waters.

**Keywords: Metal species. Anodic stripping. Chemically modified Electrodes. Nanomaterials. Metallic films.**

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1 –** Propriedades do elemento cobre (Cu). Fonte: HARRIS, 2005; 38  
[http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner\\_com\\_1741358.swf](http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner_com_1741358.swf), 2012.
- Figura 2 –** Propriedades do elemento chumbo (Pb). Fonte: HARRIS, 2005; 39  
[http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner\\_com\\_1741358.swf](http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner_com_1741358.swf), 2012.
- Figura 3 –** Gráfico do número de publicações versus o ano de publicações 43  
de métodos analíticos entre os anos de 2001 a 2012. Fonte:  
Adaptado de Science Direct, 2011.
- Figura 4 –** Voltamograma de um experimento de voltametria de pulso 46  
diferencial. Fonte: SKOOG, 2009.
- Figura 5 –** Figura 5(a): Etapas envolvidas na voltametria de redissolução 49  
anódica. (a) programação E vs t mostrando os tempos de  
deposição ( $T_d$ ); e potenciais de deposição  $E_d$ , para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ .  
(b) Tempo de repouso ( $T_r$ ) . (c) Etapa de redissolução. Figura  
5(b): Voltamogramas hipotéticos obtidos na etapa de  
redissolução para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . Figura 5(c): (1) Esquema da  
etapa de deposição (pré-concentração) e (2) reoxidação  
(redissolução). Fonte: Adaptado de ALEIXO, 2003 e  
TRINDADE, 2009.
- Figura 6 –** Representação esquemática da estrutura de nanotubos de 55  
carbono. (a) nanotubo de parede simples, (b) nanotubo de  
parede múltipla. Fonte: ZARBIN, 2007.
- Figura 7 –** Representação esquemática dos modelos de nanotubos que 55  
podem ser formados de acordo com a direção com que a folha

se enrola: (a) zig-zag, (b) armchair e (c) chiral. Fonte: NOSSOL, 2009.

**Figura 8 –** Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM,) do material obtido pela incorporação de nanoAu em nanotubos de carbono em diferentes magnificações. Fonte: RAGHUVVEER, 2006. 58

**Figura 9 –** Imagens TEM (a, b, c) de mesoporos preparados de nanopartículas de sílica com diâmetro externo de: (a) 20nm, (b) 45nm, e (c) 80nm. Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electronic Microscopy, SEM) (d) correspondente a (b). Fonte: BUZEA, 2007. 59

**Figura 10 –** Esquema de um microscópio de varredura eletroquímica (SECM). Fonte: Adaptado de [http://www.uniscan.com/electrochemistryinstruments/scanning\\_electrochemical\\_microscope](http://www.uniscan.com/electrochemistryinstruments/scanning_electrochemical_microscope), 2012; <http://www.metrohm-autolab.co.uk/AutolabProducts>, 2012. 61

**Figura 11 –** Princípio da microscopia de varredura eletroquímica (SECM), em soluções contendo um eletrólito suporte e, por exemplo, um composto redox ativo reversível, voltametria cíclica de um ultramicroeletrodo de disco plano fornecendo curvas de corrente/voltagem sigmoidal em condições constantes, corrente de difusão controlada  $I_{\infty}$  medida a potenciais do eletrodo mais catódico que o potencial redox do mediador. Fonte: Adaptado de SCHUHMANN, 2007. 62

**Figura 12 –** Em curvas z-abordagem, a corrente  $I$ , normalizada com  $I_{\infty}$  é plotada como uma função da distância  $L$  ponta-da-amostra, normalizada com o diâmetro do UME  $d$ . (a) Uma proximidade estreita com um isolante, a difusão das espécies redox ativa em 62

direção a ponta do eletrodo é fisicamente impedida o que leva a uma queda significativa na corrente da ponta  $I$  (feedback negativo). (b) Perto de uma superfície condutora, as espécies redox consumidas pela ponta podem ser recicladas para seu estado de oxidação original. Com a diminuição da distância  $L$  ponta-da-amostra, a reciclagem é mais efetiva e a corrente da ponta  $I$  aumenta (feedback positivo) Fonte: Adaptado de SCHUHMANN, 2007.

**Figura 13 –** Curva de abordagem (corrente da ponta vs distância ponta-a- 63 amostra) é gravada e usada para determinar uma distância de trabalho adequada (WD) para a ponta SECM. Normalmente, as distâncias são escolhidas na qual a corrente amperométrica da ponta SECM é cerca de 60-80% do seu valor em solução Fonte: Adaptado de SCHUHMANN, 2007.

**Figura 14 –** Imagem da topografia homogênea de amostras isolantes por 65 meio do SECM no modo feedback negativo, onde foi digitalizado WD (altura constante) predeterminada e varredura realizada em  $x$ ,  $y$  em toda a superfície da amostra, e a corrente é monitorada em função da posição da ponta. Em interfaces homogeneamente isolante, as variações de corrente na ponta refletem diretamente as variações na topografia da amostra Fonte: Adaptado de SCHUHMANN, 2007.

**Figura 15 –** Potenciostato/Galvanostato Autolab® PGSTAT12 (AUT73222) 70 interfaceado ao microcomputador, controlando a célula eletroquímica. Fonte: Adaptado de <http://www.metrohm-autolab.co.uk/AutolabProducts>, 2012.

**Figura 16 –** Scanning Electrochemical Microscope SECM.Net (23123) 71 interfaceado ao microcomputador. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

- Figura 17** – Sistema de síntese de nanoSiO<sub>2</sub>. Fonte: Autor desta 73 dissertação, 2012.
- Figura 18** – Esquema da modificação do eletrodo de carbono vítreo. Fonte: 74 Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 19** – Célula eletroquímica: sistema de três eletrodos. Fonte: Autor 75 desta dissertação, 2012.
- Figura 20** – Voltamograma cíclico do comportamento do eletrodo de 76 carbono vítreo em K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 21** – (a) célula eletroquímica de sistema de dois eletrodos; (b) 78 ultramicroeletrodo (UME) de 10µm. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 22** – Esquema do procedimento no estudo de otimização. Fonte: 81 Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 23** – Análise de microscopia eletroquímica de varredura da 83 superfície do eletrodo GC/CNT. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 24** – Análise de microscopia eletroquímica de varredura da 83 superfície do eletrodo GC/CNT/Bi. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 25** – Análise de microscopia eletroquímica de varredura da 84 superfície do eletrodo GC/CNT/Hg. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

- Figura 26** – Análise de microscopia eletroquímica de varredura da 84  
superfície do eletrodo GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>. Fonte: Autor desta  
dissertação, 2012.
- Figura 27** – Análise por DPASV em GC (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) 86  
Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,3896 ppb e  
LQ=1,2987 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de  
calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,6608 ppb e LQ=2,2026  
ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 28** – Análise por DPASV em GC/Hg (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) 87  
Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,5155 ppb e  
LQ=1,7182 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de  
calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,3866 ppb e LQ=1,2887  
ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 29** – Análise por DPASV in line em GC/Hg (a) Voltamograma para 89  
Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,6923  
ppb e LQ=2,3077 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de  
calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,3026 ppb e LQ=1,0087  
ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 30** – Análise por DPASV em GC/Bi (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) 90  
Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,4243 ppb e  
LQ=1,4144 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de  
calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,3597 ppb e LQ=1,1990  
ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 31** – Análise por DPASV in line em GC/Bi (a) Voltamograma para 92  
Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=2,0000  
ppb e LQ=6,6666 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva  
de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,3769 ppb e LQ=1,2565

ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

- Figura 32** – Gráfico comparativo das curvas de calibração analítica dos 93 eletrodos GC, GC/Hg, GC/Hg in line, GC/Bi, GC/Bi in line para análise de (a)  $\text{Cu}^{2+}$  e (b)  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 33** – Análise por DPASV em GC/CNT (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; 95 (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,3797$  ppb e  $\text{LQ}=1,2658$  ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,4454$  ppb e  $\text{LQ}=1,4848$  ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 34** – Análise por DPASV em GC/CNT/Hg (a) Voltamograma para 96  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,8246$  ppb e  $\text{LQ}=2,7488$  ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,8714$  ppb e  $\text{LQ}=2,9045$  ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 35** – Análise por DPASV in line em GC/CNT/Hg (a) Voltamograma 98 para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,3658$  ppb e  $\text{LQ}=1,2195$  ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,3587$  ppb e  $\text{LQ}=1,1957$  ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 36** – Análise por DPASV em GC/CNT/Bi (a) Voltamograma para 99  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,3502$  ppb e  $\text{LQ}=1,1673$  ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,3476$  ppb e  $\text{LQ}=1,1587$  ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 37** – Análise por DPASV in line em GC/CNT/Bi (a) Voltamograma 101 para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ :

LD=6,4608 ppb e LQ=21,5362 ppb; (c) Voltamograma para  $Pb^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $Pb^{2+}$ : LD=0,0000 ppb e LQ=0,0000. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Figura 38** – Gráfico comparativo das curvas de calibração analítica dos 102 eletrodos GC/CNT, GC/CNT/Hg, GC/CNT/Hg in line, GC/CNT/Bi, GC/CNT/Bi in line para análise de (a)  $Cu^{2+}$  e (b)  $Pb^{2+}$ . Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Figura 39** – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> (a) 104 Voltamograma para  $Cu^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $Cu^{2+}$ : LD=0,5274 ppb e LQ=1,7581 ppb; (c) Voltamograma para  $Pb^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $Pb^{2+}$ : LD=0,4769 ppb e LQ=1,5898 ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Figura 40** – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg (a) 105 Voltamograma para  $Cu^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $Cu^{2+}$ : LD=0,6482 ppb e LQ=2,1606 ppb; (c) Voltamograma para  $Pb^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $Pb^{2+}$ : LD=1,0101 ppb e LQ=3,3670 ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Figura 41** – Análise por DPASV in line em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg (a) 107 Voltamograma para  $Cu^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $Cu^{2+}$ : LD=0,4592 ppb e LQ=1,5308 ppb; (c) Voltamograma para  $Pb^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $Pb^{2+}$ : LD=0,5935 ppb e LQ=1,9782 ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Figura 42** – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi (a) 108 Voltamograma para  $Cu^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $Cu^{2+}$ : LD=2,7649 ppb e LQ=9,2166 ppb; (c) Voltamograma para  $Pb^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $Pb^{2+}$ : LD=0,8772 ppb e LQ=2,9239 ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

- Figura 43** – Análise por DPASV in line em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi (a) 110  
Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para  
Cu<sup>2+</sup>: LD=7,2289 ppb e LQ=24,0964 ppb; (c) Voltamograma  
para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>:  
LD=0,4054 ppb e LQ=1,3513 ppb. Fonte: Autor desta  
dissertação, 2012.
- Figura 44** – Gráfico comparativo das curvas de calibração analítica dos 111  
eletrodos GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg,  
GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg in line, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi e  
GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi in line para análise de (a) Cu<sup>2+</sup> e (b)  
Pb<sup>2+</sup>. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 45** – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg (a) 113  
Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para  
Cu<sup>2+</sup>: LD=0,3450 ppb e LQ=1,1501 ppb; (c) Voltamograma para  
Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,4257  
ppb e LQ=1,4191 ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 46** – Análise por DPASV in line em GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg (a) 114  
Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para  
Cu<sup>2+</sup>: LD=0,3184 ppb e LQ=1,0614 ppb; (c) Voltamograma para  
Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,5797  
ppb e LQ=1,9323 ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 47** – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi (a) Voltamograma 116  
para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>:  
LD=0,3629 ppb e LQ=1,2097 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>;  
(d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,3315 ppb e  
LQ=1,1049 ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 48** – Análise por DPASV in line em GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi (a) 117  
Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para

$\text{Cu}^{2+}$ : LD=5,4711 ppb e LQ=18,2370 ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ : LD=0,0000 ppb e LQ=0,0000 ppb. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

- Figura 49** – Curva de calibração analítica comparativa dos eletrodos GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg in line, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi e GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi in line para análise de (a)  $\text{Cu}^{2+}$  e (b)  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 118
- Figura 50** – Gráfico comparativo da curva de calibração analítica para análise de  $\text{Cu}^{2+}$  do eletrodo de carbono vítreo e suas modificações com nanomateriais e metais. (a) método comum e (b) método in line. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 121
- Figura 51** – Gráfico comparativo do  $E_{pa}$  para os eletrodos na análise do  $\text{Cu}^{2+}$ . Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 122
- Figura 52** – Gráfico comparativo da curva de calibração analítica para análise de  $\text{Pb}^{2+}$  do eletrodo de carbono vítreo e suas mobilizações com nanomateriais e metais. (a) método comum e (b) método in line. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 124
- Figura 53** – Gráfico comparativo do  $E_{pa}$  para os eletrodos na análise do  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 125
- Figura 54** – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em HCl pH 1 com tempo de pré-concentração de 300s. (a) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (b) Curva de analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 128
- Figura 55** – Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$  na análise por DPASV em 129

GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em HNO<sub>3</sub> pH 1 com tempo de pré-concentração de 300s. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

- Figura 56** – Voltamograma para Pb<sup>2+</sup> na análise por DPASV em 129  
GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em tampão fosfato pH 6,82 com tempo  
de pré-concentração de 300s. Fonte: Autor desta dissertação,  
2012.
- Figura 57** – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em tampão 130  
acetato pH 4,47 com tempo de pré-concentração de 300s. (a)  
Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para  
Pb<sup>2+</sup>. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Figura 58** – Curva analítica para Pb<sup>2+</sup> na análise por DPASV em 131  
GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em HCl variando pH de 1 a 5 com tempo  
de pré-concentração de 300s. Fonte: Autor desta dissertação,  
2012.
- Figura 59** – Curva analítica para Pb<sup>2+</sup> na análise por DPASV em 132  
GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em HCl pH 1 com variação de tempo de  
pré-concentração de 60s a 300s. Fonte: Autor desta  
dissertação, 2012.
- Figura 60** – Determinação simultânea dos íons Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> por DPASV em 133  
GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> (a) Voltamograma; (b) Curva de  
calibração analítica, para Pb<sup>2+</sup> r=0,9827; y= -2,2917+1,8224x;  
para Cu<sup>2+</sup> r=0,9571; y= -0,2395+0,2215x. Fonte: Autor desta  
dissertação, 2012.
- Figura 61** – Determinação simultânea dos íons Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> por DPASV em 134  
GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon Cd<sup>2+</sup> como interferente em  
concentração 10 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma;  
(b) e (c) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>,

respectivamente. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

- Figura 62** – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{Zn}^{2+}$  como interferente em concentração 10 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 136
- Figura 63** – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{Fe}^{3+}$  como interferente em concentração 10 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 138
- Figura 64** – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{Na}^+$  como interferente em concentração 100 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 139
- Figura 65** – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{Ca}^{2+}$  como interferente em concentração 100 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 141
- Figura 66** – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  como interferente em concentração 1000 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 142
- Figura 67** – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em 144

GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> como interferente em concentração 1000 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup>, respectivamente. Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Figura 68 –** Determinação do íon Cu<sup>2+</sup> por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em amostra de água potável, em meio HCl pH 1 com tempo de pré-concentração de 300s. (a) Voltamograma; (b) Curva de calibração analítica. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 146

**Figura 69 –** Determinação do íon Cu<sup>2+</sup> por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em amostra de água potável enriquecida com padrão, em meio HCl pH 1 com tempo de pré-concentração de 300s com adição do padrão. (a) Voltamograma; (b) Curva de analítica. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 147

## LISTA DE TABELAS

- Tabela 1** – Padrões de qualidade de água para cobre (Cu) e chumbo (Pb). 41  
Fonte: Adaptado de CONAMA, 2005.
- Tabela 2** – Reagentes e solventes empregados neste trabalho. Fonte: 67  
Autor desta dissertação, 2012.
- Tabela 3** – Figuras de mérito dos eletrodos GC, GC/Hg, GC/Hg in line, 94  
GC/Bi, GC/Bi in line para análise de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte: Autor  
desta dissertação, 2012.
- Tabela 4** – Figuras de mérito dos eletrodos GC/CNT, GC/CNT/Hg, 103  
GC/CNT/Hg in line, GC/CNT/Bi, GC/CNT/Bi in line para análise  
de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Tabela 5** – Figuras de mérito dos eletrodos GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, 112  
GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg in line,  
GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi e GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi in line para  
análise de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte: Autor desta dissertação, 2012.
- Tabela 6** – Figuras de mérito dos eletrodos GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg, 119  
GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg in line, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi e  
GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi in line para análise de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte:  
Autor desta dissertação, 2012.
- Tabela 7** – Figuras de mérito dos eletrodos apresentados anteriormente de 120  
acordo com o método utilizado para análise de  $\text{Cu}^{2+}$ . Fonte:  
Autor desta dissertação, 2012.
- Tabela 8** – Figuras de mérito dos eletrodos apresentados anteriormente de 123  
acordo com o método utilizado para análise de  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte:  
Autor desta dissertação, 2012.

**Tabela 9 –** Trabalhos da literatura com metodologias realizadas pela técnica de Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial – DPASV para determinação dos íons metálicos  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 126

**Tabela 10 –** Teste de recuperação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostra de água potável. Fonte: Autor desta dissertação, 2012. 147

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>a. C.</b>	Antes de Cristo
<b>aq.</b>	Aquoso
<b>ASV</b>	Anodic Stripping Voltammetry (Voltametria de Redissolução Anódica)
<b>BiFEs</b>	Bismuth Film Electrode (Eletrodos com Filme de Bismuto)
<b>CMEs</b>	Chemically Modified Electrodes (Eletrodo Quimicamente Modificado)
<b>CNTs</b>	Carbon Nanotubes (Nanotubos de Carbono)
<b>CSV</b>	Cathodic Stripping Voltammetry (Voltametria de Redissolução Catódica)
<b>GC</b>	Glassy Carbon (Carbono vítreo)
<b>DPV</b>	Differential Pulse Voltammetry (Voltametria de Pulso Diferencial)
<b>ECS</b>	Eletrodo de Calomelano Saturado
<b>FAAS</b>	Flame Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica com Chama)
<b>GF-AAS</b>	Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry (Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite)
<b>GCaR/IQB/UFAL</b>	Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas
<b>HMDE</b>	Hanging Mercury Drop Electrode (Eletrodo de Mercúrio de Gota Pendente)
<b>HPLC</b>	High Performance Liquid Chromatography (Cromatografia Líquida de Alta Performance)
<b>ICP-OES</b>	Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry (Espectrometria de Emissão Atômica com Fonte de Plasma Induzido)
<b>ICP-MS</b>	Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado)
<b>IQ/UNICAMP</b>	Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.
<b>LD</b>	Limite de Detecção
<b>LEQUI/IQB/UFAL</b>	Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

<b>LQ</b>	Limite de Quantificação
<b>MFEs</b>	Mercury Film Electrodes (Eletrodos com Filme de Mercúrio)
<b>MWCNTs</b>	Multi-walled carbon nanotubes (CNTs de camadas múltiplas)
<b>NAA</b>	Neutron Activation Analysis (Análise por Ativação com Nêutrons)
<b>nanoAu</b>	Nanopartículas de ouro
<b>nanoSiO<sub>2</sub></b>	Nanopartículas de sílica
<b>PbFEs</b>	Lead Film Electrode (Eletrodos com Filme de Chumbo)
<b>SECM</b>	Scanning Electrochemical Microscopy (Microscopia Eletroquímica de Varredura)
<b>SEM</b>	Scanning Electronic Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
<b>SMDE</b>	Static Mercury Drop Electrode (Eletrodo de Mercúrio de Gota Estática)
<b>SV</b>	Stripping Voltammetry (Voltametria de Redissolução)
<b>SWV</b>	Square Wave Voltammetry (voltametria de Onda Quadrada)
<b>SWCNTs</b>	Single-walled carbon nanotubes (NTCs de camada simples)
<b>TEM</b>	Transmission Electron Microscopy (Microscopia eletrônica de transmissão)
<b>WD</b>	Working Distance (Distância de Trabalho)

## LISTA DE SÍMBOLOS

<b>A</b>	Ampère
<b>A</b>	Área do eletrodo
<b>Al</b>	Alumínio
<b>Ar</b>	Argônio
<b>B</b>	Inclinação da curva de calibração
<b>Ba</b>	Bário
<b>Bi</b>	Bismuto
<b>C</b>	Concentração da espécie eletroativa
<b>°C</b>	Grau Celsius
<b>°C/min</b>	Grau Celsius por minuto
<b>Cd</b>	Cádmio
<b>cm</b>	Centímetro
<b>Co</b>	Cobalto
<b>Cr</b>	Cromo
<b>Cu</b>	Cobre
<b>d</b>	Diâmetro
<b>D</b>	Coeficiente de difusão
<b>Ed</b>	Potencial de deposição
<b>Et</b>	Potencial da ponta (“tip”)
<b>Ep<sub>a</sub></b>	Potencial de pico anódico
<b>Es</b>	Potencial do substrato
<b>F</b>	Faraday
<b>Fe</b>	Ferro
<b>g</b>	Grama
<b>g cm<sup>-3</sup></b>	Grama por centímetro cúbico
<b>He</b>	Hélio
<b>Hg</b>	Mercúrio
<b>Hz</b>	Hertz
<b>I<sub>p</sub></b>	Corrente de pico
<b>I<sub>p<sub>a</sub></sub></b>	Corrente de pico anódico
<b>It</b>	Corrente da ponta (“tip”)
<b>Kg</b>	Quilograma

<b>kHz</b>	Quilohertz
<b>kW</b>	Quilowatt
<b>L</b>	Litro
<b>M</b>	Molaridade
<b>min</b>	Minuto
<b>mg</b>	Miligrama
<b>mg mL<sup>-1</sup></b>	Miligrama por mililitro
<b>mg L<sup>-1</sup></b>	Miligrama por litro
<b>mL</b>	Mililitro
<b>mm</b>	Milímetro
<b>mM</b>	Milimolar
<b>Mn</b>	Manganês
<b>Mo</b>	Molibidênio
<b>mol L<sup>-1</sup></b>	Número de mol por litro
<b>mmol L<sup>-1</sup></b>	Milimol por litro
<b>ms</b>	Milisegundo
<b>mV</b>	Milivolt
<b>mV/s</b>	Milivolt por segundo
<b>n</b>	Número de elétrons
<b>N<sub>2</sub></b>	Nitrogênio
<b>Ne</b>	Neônio
<b>Ni</b>	Níquel
<b>nm</b>	Nanômetro
<b>O<sub>2</sub></b>	Oxigênio
<b>Pb</b>	Chumbo
<b>pH</b>	Potencial hidrogeniônico
<b>ppb</b>	Parte por bilhão
<b>R</b>	Constante dos gases
<b>rpm</b>	Rotação por minuto
<b>s</b>	Desvio padrão
<b>seg</b>	Segundo
<b>t</b>	Tempo de duração do pulso
<b>T</b>	Temperatura absoluta
<b>t<sub>d</sub></b>	Tempo de deposição

<b>t<sub>r</sub></b>	Tempo de repouso
<b>V</b>	Vanádio
<b>V</b>	Volts
<b>v/v</b>	Volume por volume
<b>Zn</b>	Zinco
<b>µg L<sup>-1</sup></b>	Micrograma por litro
<b>µg m<sup>-3</sup></b>	Micrograma por metro cúbico
<b>µg mL<sup>-1</sup></b>	Micrograma por mililitro
<b>µL</b>	Microlitro
<b>µm</b>	Micrômetro
<b>pmol L<sup>-1</sup></b>	picomol por litro
<b>π</b>	Número pi
<b>ΔE</b>	Amplitude de pulso

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>32</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>35</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b>	<b>35</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b>	<b>35</b>
<b>3</b>	<b>FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	<b>36</b>
<b>3.1</b>	<b>Espécies Metálicas</b>	<b>36</b>
3.1.1	Cobre (Cu)	37
3.1.2	Chumbo (Pb)	39
<b>3.2</b>	<b>Métodos analíticos em determinação de espécies metálicas</b>	<b>42</b>
3.2.1	Métodos Voltamétricos	44
3.2.1.1	Voltametria de Pulso Diferencial (DPV)	45
3.2.1.2	Voltametria de Redissolução (SV)	47
3.2.1.3	Voltametria de Redissolução Catódica (CSV)	48
3.2.1.4	Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)	48
<b>3.3</b>	<b>Eletrodo de trabalho e modificação de superfície</b>	<b>51</b>
3.3.1	Nanomateriais	53
3.3.1.1	Nanotubo de Carbono (CNT)	54
3.3.1.2	Nanopartícula de ouro (nanoAu)	56
3.3.1.3	Nanopartícula de sílica (nanoSiO <sub>2</sub> )	58
3.3.2	Filmes	59
<b>3.4</b>	<b>Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)</b>	<b>60</b>
<b>4</b>	<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	<b>66</b>
<b>4.1</b>	<b>Reagentes e Solventes</b>	<b>66</b>
<b>4.2</b>	<b>Instrumentação</b>	<b>68</b>
4.2.1	Balança analítica	69
4.2.2	Ultrassom	69
4.2.3	Agitador magnético	69
4.2.4	Estufa	69
4.2.5	pHmetro	69
4.2.6	Potenciostato/galvanostato	69
4.2.7	Microscópio Eletroquímico de Varredura (SECM)	70

<b>4.3</b>	<b>Preparações Auxiliares</b>	71
4.3.1	Soluções de íons metálicos	71
4.3.2	Preparo da dispersão do Nanotubo de Carbono (CNT)	71
4.3.3	Limpeza do material	72
4.3.4	Limpeza padrão do eletrodo de carbono vítreo	72
<b>4.4</b>	<b>Síntese de nanomateriais</b>	72
4.4.1	Síntese de nanopartículas de ouro incorporadas em sílica (nanoAu - SiO <sub>2</sub> )	73
4.4.2	Síntese de nanopartículas de sílica (nanoSiO <sub>2</sub> )	73
<b>4.5</b>	<b>Modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo (GC)</b>	74
4.5.1	Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubo de carbono (GC/CNT)	74
4.5.2	Eletrodo de carbono vítreo modificado com CNT+nanoAu-SiO <sub>2</sub> (GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> )	74
4.5.3	Eletrodo de carbono vítreo modificado com CNT+nanoSiO <sub>2</sub> (GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> )	74
<b>4.6</b>	<b>Estudos eletroquímicos</b>	75
4.6.1	Técnicas eletroquímicas	75
4.6.1.1	Voltametria cíclica (CV)	75
4.6.1.2	Voltametria de Pulso Diferencial (DPV)	76
<b>4.7</b>	<b>Caracterização Morfológica da Superfície dos Eletrodos</b>	77
4.7.1	Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)	78
4.7.1.1	Voltametria cíclica (CV)	78
4.7.1.2	Array Scan	78
<b>4.8</b>	<b>Aquisição e tratamento de dados</b>	79
<b>4.9</b>	<b>Parâmetros Analíticos</b>	79
4.9.1	Linearidade (r)	79
4.9.2	Precisão	79
4.9.3	Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)	80
<b>4.10</b>	<b>Otimização do sistema eletroanalítico</b>	80
<b>4.11</b>	<b>Estudo de interferentes</b>	81
<b>4.12</b>	<b>Análise com amostra e teste de recuperação</b>	81

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	82
<b>5.1</b>	<b>Caracterização Morfológica da Superfície dos Eletrodos</b>	82
5.1.1	Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)	82
<b>5.2</b>	<b>Estudos Eletroquímicos</b>	84
5.2.1	Voltamogramas de Pulso Diferencial e Curvas de Calibração Analítica do Cu <sup>2+</sup> e Pb <sup>2+</sup> pelo Método Comum e Método in line	85
5.2.1.1	Eletrodo de Carbono Vítreo (GC)	85
5.2.1.2	Eletrodo de Carbono Vítreo com Filme de Mercúrio (GC/Hg)	86
5.2.1.3	Eletrodo de Carbono Vítreo com Filme de Mercúrio pelo Método In Line (GC/Hg in line)	88
5.2.1.4	Eletrodo de Carbono Vítreo com Filme de Bismuto (GC/Bi)	90
5.2.1.5	Eletrodo de Carbono Vítreo com Filme de Bismuto pelo Método In Line (GC/Bi in line)	91
5.2.1.6	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono (GC/CNT)	94
5.2.1.7	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Filme de Mercúrio (GC/CNT/Hg)	96
5.2.1.8	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Filme de Mercúrio pelo Método In Line (GC/CNT/Hg in line)	97
5.2.1.9	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Filme de Bismuto (GC/CNT/Bi)	99
5.2.1.10	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Filme de Bismuto pelo Método In Line (GC/CNT/Bi in line)	100
5.2.1.11	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Nanoouro Sílica (GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> )	103
5.2.1.12	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanoouro Sílica e Filme de Mercúrio (GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Hg)	105
5.2.1.13	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanoouro Sílica e Filme de Mercúrio pelo Método In Line (GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Hg in line)	106
5.2.1.14	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanoouro Sílica e Filme de Bismuto (GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Bi)	108

5.2.1.15	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanouro Sílca e Filme de Bismuto pelo Método In Line (GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Bi in line)	109
5.2.1.16	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanosílca e Filme de Mercúrio (GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Hg)	112
5.2.1.17	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanosílca e Filme de Mercúrio pelo Método In Line (GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Hg in line)	113
5.2.1.18	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanosílca e Filme de Bismuto (GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Bi)	115
5.2.1.19	Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanosílca e Filme de Bismuto pelo Método In Line (GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Bi in line)	117
<b>5.3</b>	<b>Estudo para identificação do melhor eletrodo e método</b>	<b>119</b>
<b>5.4</b>	<b>Estudo comparativo do método eletroanalítico com métodos da literatura</b>	<b>126</b>
<b>5.5</b>	<b>Otimização do sistema eletroanalítico</b>	<b>127</b>
<b>5.6</b>	<b>Determinação simultânea das espécies Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> e Estudo de interferentes</b>	<b>132</b>
5.6.1	Determinação simultânea	132
5.6.2	Estudo de interferentes	133
5.6.2.1	Determinação dos íons Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> com o Cádmiu (Cd <sup>2+</sup> ) como interferente	133
5.6.2.2	Determinação dos íons Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> com o Zinco (Zn <sup>2+</sup> ) como interferente	135
5.6.2.3	Determinação dos íons Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> com o Ferro (Fe <sup>3+</sup> ) como interferente	137
5.6.2.4	Determinação dos íons Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> com o Sódio (Na <sup>+</sup> ) como interferente	139
5.6.2.5	Determinação dos íons Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> com o Cálcio (Ca <sup>2+</sup> ) como interferente	140
5.6.2.6	Determinação dos íons Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> com o Sulfato (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) como interferente	142

5.6.2.7	Determinação dos íons $Pb^{2+}$ e $Cu^{2+}$ com o Carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) como interferente	143
<b>5.7</b>	<b>Análise com amostra e teste de recuperação</b>	<b>145</b>
5.7.1	Análise da amostra	145
5.7.2	Teste de recuperação	146
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>148</b>
<b>7</b>	<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>150</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>151</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A produção e utilização de algumas espécies metálicas têm aumentado, e a persistência desses elementos garantem efeitos em longo prazo, mesmo depois de interrompida as emissões pelos organismos das diferentes espécies. Por isso, existe grande interesse do ponto de vista toxicológico, na determinação destes metais e estudos relacionados à sua detecção, quantificação, especificação quanto à contaminação de solos, águas e sedimentos (MAYRINK, 1999).

A busca de novas técnicas mais sensíveis e eficientes que possibilitem determinar as espécies metálicas com elevada exatidão e precisão, bem como métodos capazes de eliminar interferentes, garantem maior confiabilidade nas análises e tornam os estudos de extrema importância (MAYRINK, 1999).

A maioria dos métodos mais sensíveis recentemente avaliados, como Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-MS, Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry), Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (FAAS, Flame Atomic Absorption Spectrometry), Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF-AAS, Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry), Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES, Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry) e Análise por Ativação com Nêutrons (NAA, Neutron Activation Analysis) são técnicas padrão, certificadas e usadas para determinação de espécies metálicas, mas que em determinados casos, apresentam custos elevados para serem utilizadas como técnicas rotineiras (ENSAFI, 2006; SILVA, 2007; MAYS, 2009).

Desta forma, técnicas que caracterizem baixo custo são importantes e a voltametria é uma das técnicas eletroanalíticas com esse perfil, além de ser versátil e relativamente rápida. A voltametria é uma técnica cujo princípio básico consiste na medida da corrente gerada em um eletrodo em solução, em função do potencial aplicado nesse eletrodo. As técnicas de voltametria de redissolução, quando associadas às de pulso diferencial, adquirem alta sensibilidade (MAYRINK, 1999; SILVA, 2007; MAYS, 2009).

A voltametria de redissolução inclui o passo de pré-concentração na superfície do eletrodo, o que é a maior vantagem desta técnica comparada com medidas voltamétricas diretas e outras técnicas analíticas (SILVA, 2007). A voltametria de redissolução anódica (ASV, Anodic Stripping Voltammetry) é um método que vem sendo muito aceito como ferramenta analítica, sendo, frequentemente usado para determinação individual e simultânea de espécies metálicas em diferentes matrizes, além de fornecer alta seletividade e sensibilidade (CZOP, 2011).

As informações obtidas com o uso de técnicas eletroanalíticas dependem da superfície eletródica, que deve apresentar elevada razão sinal-ruído e boa reprodutibilidade, por isso a importância da escolha do material do eletrodo de trabalho, pois as respostas obtidas estão relacionadas às reações redox, que ocorrem em sua superfície ou na interface eletrodo-solução. Assim, se a transferência de elétrons é lenta, não ocorre, ou ocorre em um valor de potencial fora da janela de potencial do eletrodo, é possível realizar uma modificação na superfície eletródica, a fim de melhorar a resposta final promovendo alta seletividade, possibilitando o desenvolvimento de sensores de fácil manipulação e construção, baixo custo, miniaturização e detecção rápida (MAYS, 2009).

Desta forma, a utilização de agentes modificantes representa uma alternativa à substituição de eletrodos de mercúrio e metais inertes. Visto que o eletrodo de mercúrio desenvolvido em 1925 por Heyrovsky, o qual em 1950 recebeu o Prêmio Nobel de Química, embora apresente vantagens como a renovação da gota de mercúrio a cada potencial aplicado e sua reprodutibilidade, assim não havendo modificação nas respostas de corrente, este é limitado para o intervalo de potenciais positivos e tem elevada toxicidade. Já os eletrodos sólidos possuem uma janela de potencial positiva e têm considerável aplicabilidade em determinações analíticas como os eletrodos de platina, ouro, carbono, irídio, ródio, paládio, níquel, ferro, cobre e tungstênio. Por outro lado, esses eletrodos requerem um minucioso pré-tratamento eletroquímico e/ou polimento mecânico para obtenção de resultados reprodutíveis. (ALEIXO, 2003; GALLI, 2006).

Os eletrodos quimicamente modificados (CMEs, Chemically Modified Electrodes) são deliberadamente tratados com algum reagente com desejável

propriedade, de modo a projetar eletrodos para vários fins e aplicações, proporcionando novas perspectivas para a eletroanálise. Estudos mostraram que algumas funções químicas tinham fortes afinidades de adsorção à superfície do eletrodo e a possibilidade surgiu da seleção de um reagente químico com um grupo de adsorção e algumas outras propriedades desejáveis à superfície do eletrodo.

Neste trabalho serão abordados como reagentes para este fim, os nanomateriais, Nanotubos de Carbono (CTNs, Carbon Nanotubes), Nanopartículas de ouro (nanoAu) e Nanopartículas de sílica (nanoSiO<sub>2</sub>), além dos filmes com uso de metais.

Os eletrodos com filme de mercúrio (MFEs, Mercury Film Electrodes) têm sido desenvolvidos para resolver problemas associados com o uso do eletrodo gotejante de mercúrio. Além da quantidade de mercúrio metálico que é substancialmente reduzida com MFEs, eles ainda utilizam sais de mercúrio para a geração do filme metálico, o que aumenta a razão área/volume resultando em uma maior concentração de amálgama durante a deposição e reduz o limite de detecção na determinação de metais em níveis de ppb.

Em virtude da eletroquímica se basear em processos de superfície e da diversidade de materiais em uso para eletrodos, é de suma importância conhecer os processos e características estruturais do substrato. Para realizar esse estudo a Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) pode ser utilizada; técnica, na qual a corrente flui através da ponta de um ultramicroeletrodo (UME) imerso em uma solução e movido acima da superfície de um substrato, podendo, assim ser realizada a caracterização do material. Os modos de operação considerados incluem modo coletor, onde os produtos gerados eletroquimicamente na interface eletrodo-solução são detectados na ponta, e modos feedback, onde o efeito do substrato (condutores ou isolantes) sobre a ponta é monitorado (BARD, 1989).

No presente trabalho será abordado o estudo eletroquímico de nanomateriais para determinação dos íons metálicos Cu (II) e Pb (II) em amostra padrão e aplicação a amostra de água potável, utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo principal realizar um estudo com nanomateriais para determinação das espécies metálicas níveis traço ( $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ ) utilizando a técnica de Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial.

### 2.2 Objetivos Específicos

- Modificação de eletrodos de Carbono Vítreo, com CNT, CNT/NanoAu-SiO<sub>2</sub>, CNT/NanoSiO<sub>2</sub> e filmes de Hg<sup>2+</sup> e Bi<sup>3+</sup>.
- Determinação das espécies metálicas níveis traço,  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  utilizando os eletrodos modificados em amostras padrão.
- Identificar o melhor nanomaterial, para modificação do eletrodo de carbono vítreo em análise das espécies metálicas níveis traço.
- Identificar a melhor metodologia entre o método comum e o método *in line*.
- Otimização do sistema eletroanalítico, com estudo dos seguintes fatores para condições ótimas: eletrólito suporte, pH e tempo de pré-concentração do analito.
- Estudo com interferentes e aplicação do método proposto em amostra de água potável para análise do íon  $\text{Cu}^{2+}$  para validação como método alternativo.

### 3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Espécies Metálicas

Tanto a saúde da população como as construções das cidades são diretamente afetadas pela poluição ambiental. Quanto à degradação da qualidade do ar, além dos gases presentes na atmosfera, destacam-se também as partículas suspensas no ar, constituídas de poeiras, fumaças e todo tipo de material sólido e líquido que se mantém suspenso na atmosfera por causa de seu pequeno tamanho (MAGALHÃES, 2010).

A introdução de íons metálicos nos sistemas aquáticos (rios, lagos ou mares) pode ocorrer naturalmente através de processos geoquímicos, como intemperismo natural de rochas, e da contribuição da atividade humana doméstica, comercial e pela ampla utilização atribuída às indústrias. O aumento das concentrações desses elementos no meio aquático pode resultar em desequilíbrio do ecossistema e perigo a biota, mesmo no caso daqueles considerados oligoelementos indispensáveis para o metabolismo de alguns organismos (LOPES, 2006; FARIAS, 2007).

A expressão "metais pesados", mesmo sendo comumente usada, não é muito bem definida, podendo-se utilizar como sinônimos, "metais traço", "elementos traço", "micronutrientes", "microelementos", entre outros. Designa-se metal pesado o grupo de elementos que, ocorrem em sistemas naturais em pequenas concentrações, na ordem de partes por milhão a partes por bilhão e apresentam densidade igual ou acima de  $5 \text{ g cm}^{-3}$  (DUARTE, 2000; LOPES, 2006).

Este termo metal pesado não quer dizer necessariamente "metal tóxico", o que causa equívocos no seu significado. O termo "metal" refere-se ao elemento químico puro e o termo "pesado" refere-se a alta densidade desses elementos. Por isso, este trabalho está sendo referido a espécies metálicas ou íons metálicos (MAYRINK, 1999; WOTTER, 2010).

Alguns metais destacam-se por sua toxicidez, como Pb, Cd, Ni, Hg e em menor intensidade, Cu e Zn. Mas muitos deles, como Fe, Mn, Zn, Cu e Mo, são nutrientes indispensáveis às plantas e aos seres humanos, quando em baixas concentrações. Porém, não é o caso de Hg, Cd e Pb por serem tóxicos já em

relativas baixas concentrações, pois não têm função biológica conhecida. Estes contaminantes influenciam a qualidade dos ambientes aquático, terrestre e atmosférico, além de causar riscos de contaminação para o homem devido à exposição química, ambiental e ocupacional (FURTADO, 2007; SILVA, 2007).

Um aspecto de grande importância sobre espécies metálicas é o fato de que elas não são sintetizadas nem destruídas pelo homem. Essas espécies são altamente reativas do ponto de vista químico, o que explica a dificuldade de encontrá-las em estado puro na natureza. Nos seres vivos, tais elementos reagem com ligantes presentes em membranas, o que, muitas vezes, confere propriedades de bioacumulação e biomagnificação na cadeia alimentar, persistindo no ambiente e provocando distúrbios nos processos metabólicos (FARIAS, 2007; SILVA, 2007). Tais bioacumulações e biomagnificações transformam concentrações consideradas normais em concentrações tóxicas para diferentes espécies da biota, inclusive ao homem (MAYRINK, 1999).

Devido a preocupação com o meio ambiente nos mais diversos setores da sociedade mundial, a importância da preservação dos meios aquático, terrestre e atmosférico tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes e as espécies metálicas estão entre os contaminantes mais tóxicos e persistentes, portanto, suas fontes, transporte e destino precisam ser continuamente monitorados e avaliados (SILVA, 2007).

Assim, o monitoramento de substâncias tóxicas de alta periculosidade para o homem, a exemplo de algumas espécies metálicas em meio biológico tornou-se obrigatório em medicina e toxicologia. Pois, como visto uma quantidade de espécies metálicas pode ser absorvida, ingerida ou inalada e, dependendo das espécies, estas podem ser excretadas via urina, fezes, respiração e, em menor quantidade, transpiração (MAYRINK, 1999). Por isso existe grande interesse, do ponto de vista toxicológico, na determinação dessas espécies, como por exemplo, Cu e Pb.

### 3.1.1 Cobre (Cu)

À temperatura ambiente o cobre encontra-se no estado sólido. É um metal vermelho-claro, macio, maleável e dúctil. É encontrado na natureza principalmente

como sulfato, óxido ou carbonato. Existem duas séries de compostos de cobre. Os compostos de cobre (I) são derivados do óxido de cobre (I) vermelho,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Os sais do  $\text{Cu}^{2+}$  são geralmente azuis, tanto no estado sólido hidratado como em soluções aquosas diluídas (SILVA, 2007). A **Figura 1** mostra algumas características do metal cobre.

**Figura 1 – Propriedades do elemento cobre (Cu).**

Abundância (mg/kg)	60	Número Atômico	29	Ponto de Fusão (°C)	1083
Estado de oxidação	+1 +2	Massa Atômica	63.546 (3)	Ponto de Ebulição (°C)	2562
Configuração Eletrônica	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>	Símbolo	CU	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	8.96

Fonte: HARRIS, 2005; [http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner\\_com\\_1741358.swf](http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner_com_1741358.swf), 2012.

O cobre também é considerado um elemento essencial, participando de uma variedade de processos metabólicos, pois é um constituinte de pigmentos transportadores de oxigênio e também de uma série de enzimas redox, como catalase, citocromo oxidase e outras. A maior parte da ingestão é obtida pela dieta alimentar onde a presença de aminoácidos e citratos aumentam esta absorção. O nível normal de cobre no corpo humano é mantido pelo mecanismo homeostático, sendo, por isso, menos tóxico ao homem do que a certos organismos, que não têm esse mecanismo de controle (MAYRINK, 1999; SILVA, 2007).

Em pequenas concentrações participa dos processos metabólicos e sua ausência pode causar anemia, visto que, este catalisa a assimilação do ferro, além de seu aproveitamento na síntese da hemoglobina do sangue humano. Ocorre em águas naturais em pequenas concentrações e inferiores a  $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ . Maiores teores são decorrentes de sua utilização como algicida, do lançamento de despejos industriais e do desgaste de canalizações de cobre, e causa sabor às águas de abastecimento (FURTADO, 2007; SILVA, 2007).

Concentrações elevadas de cobre, por exemplo,  $20 \text{ mg L}^{-1}$  ou um teor total de  $100 \text{ mg L}^{-1}$  por dia na água representam uma ameaça para a biota aquática, pois tem uma grande capacidade de bioacumulação em determinados tecidos vivos,

magnificando suas concentrações ao longo da cadeia trófica, atingindo o homem, desestruturando algumas proteínas enzimáticas essenciais ao ser vivo e ocasionando problemas de fígado e rins (PEREIRA, 2004; FURTADO, 2007; SILVA, 2007).

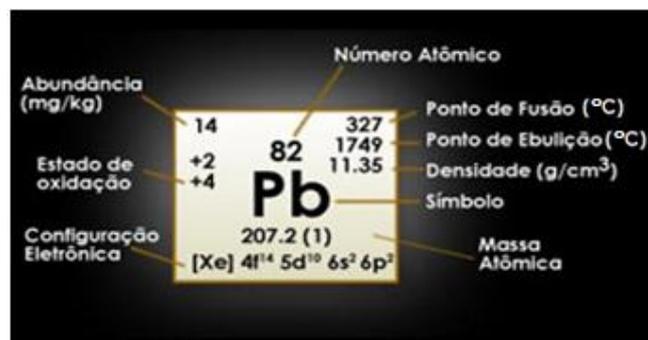
No sangue, o cobre forma uma ligação protéica muito complexa, sendo 98% dele ligado à alfa-2-globulina e o restante, à albumina. A maior parte do cobre absorvido é captada pelo fígado, que induz a síntese de ceruloplasmina, com o qual forma um complexo, que é liberado na corrente sanguínea (MAYRINK, 1999).

De modo geral, a toxicidade do cobre aumenta com a sua solubilidade, a adsorção do cobre é influenciada pelas variações de temperatura, salinidade, pH e dureza da água que modificam a permeabilidade dos tecidos agindo sobre a velocidade do metabolismo e, da sua excreção (PEREIRA, 2004).

### 3.1.2 Chumbo (Pb)

À temperatura ambiente, o chumbo encontra-se no estado sólido. É um metal tóxico, pesado, macio, maleável e pobre condutor de eletricidade. Apresenta coloração branco-azulada quando recentemente cortado, porém adquire coloração acinzentada quando exposto ao ar ([http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner\\_com\\_1741358.swf](http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner_com_1741358.swf), 2012). A **Figura 2** mostra algumas características do metal chumbo.

**Figura 2 – Propriedades do elemento chumbo (Pb).**



Fonte: HARRIS, 2005; [http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner\\_com\\_1741358.swf](http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner_com_1741358.swf), 2012.

É um metal pesado perigoso na sua forma dissolvida, principalmente na forma iônica, pois assim, está disponível para ser assimilado pela biota aquática, podendo

atingir concentrações 1400 vezes maiores que as encontradas na água. Não sendo essencial ao metabolismo celular, é tóxico ao homem e animais, mesmo em pequenas concentrações podendo provocar inibições em algumas enzimas e alterações no metabolismo das células (PEREIRA, 2004).

As vias de absorção mais importantes são as vias respiratória e oral, com a ressalva de que cerca de 30% do chumbo inalado e 10% do chumbo ingerido são absorvidos pelo trato gastrointestinal. Assim, o chumbo ingerido é absorvido parcialmente pelos organismos; entretanto, o chumbo contido no ar inspirado é absorvido rápida e completamente pelos pulmões, entrando na corrente sanguínea e distribuindo-se por todo o organismo. A via cutânea assume importância principalmente nas exposições ocupacionais. Sua ocorrência está entre os operários da indústria extrativa de chumbo, em fábrica de acumuladores elétricos, tipografia, indústria de acabamentos de peças metálicas, soldas em geral e soldas elétricas para automóveis (MAYRINK, 1999).

Em condições naturais apenas traços são encontrados nas águas, da ordem de  $0,01\text{mg L}^{-1}$  ou menos. Maiores concentrações são decorrentes da contaminação por efluentes de indústrias ou minas, ou como resultado da ação corrosiva em canalizações contendo este metal (SILVA, 2007).

Em peixes, uma contaminação por chumbo pode provocar lesões nas brânquias e inibições nas trocas de oxigênio/gás carbônico. Quando assimilado pelo homem, seja por ingerir animais contaminados, ou por outro meio, apresenta poder cumulativo no organismo, ossos, dentes, tecidos moles (principalmente fígado e rins) e no sangue, sendo sua excreção realizada principalmente pela urina e pelas fezes e, em menor quantidade, pelo suor, pelos cabelos, pelas unhas e pelo leite. A concentração no sangue é de fundamental importância na avaliação da exposição, e os valores são indicativos para o diagnóstico do quadro de intoxicação aguda (MAYRINK, 1999, PEREIRA, 2004).

Quando assimilado, essa espécie pode desencadear uma série de perturbações: danos ao sistema nervoso central, podendo ocasionar epilepsia, convulsões e paralisia; redução da capacidade intelectual em crianças; diminuição

da resistência frente a infecções, anemia; intoxicação crônica ou saturnismo, a qual pode levar à morte (SILVA, 2007).

O limite ambiental para este elemento em ambiente ocupacional é  $100 \mu\text{g m}^{-3}$ ; no ar, é  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ , enquanto nos alimentos é de 3mg/pessoa adulta/semana, sendo o peso de 60 kg por pessoa como referência (MAYRINK, 1999).

Visto que as espécies metálicas como, Cu e Pb são elementos de toxidez relevante e sabendo que dentre os sistemas geoquímicos, a água é elemento necessário para quase todas atividades humanas, sendo ainda, componente da paisagem e do meio ambiente, com aplicações para inúmeros fins, é de grande importância a preservação dos recursos hídricos, e o conselho Nacional do Meio Ambiente – CONAMA na Resolução nº 357 de 17 de março de 2005, divide os sistemas hídricos em 3 grandes grupos de acordo com o tipo de corpo d'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 %.

Assim, padrões de qualidade das águas são determinados estabelecendo limites individuais para cada substância, sendo apresentados para Cu e Pb na **Tabela 1**.

**Tabela 1 - Padrões de qualidade de água para cobre (Cu) e chumbo (Pb).**

Águas		Valor máximo	
		Cu	Pb
Águas doces	Classe 1	0,009 mg/L	0,010mg/L
	Classe 2	---	---
	Classe 3	0,013mg/L	0,033mg/L
Águas salobras	Classe 1	0,005mg/L	0,010mg/L
	Classe 2	7,8 $\mu\text{g/L}$	0,210mg/L
	Classe 3	---	---
Águas salinas	Classe 1	0,005 mg/L	0,010 mg/L
	Classe 2	7,8 $\mu\text{g/L}$	0,210 mg/L
	Classe 3	---	---

Fonte: Adaptado de CONAMA, 2005.

A utilização da resolução CONAMA para controlar e taxar os limites máximos de contaminantes tem gerado polêmica, por induzir uma nova postura, principalmente nas indústrias. Segundo, os padrões de lançamento de efluentes é apresentado para cobre 1,0 mg/L e para chumbo 0,5 mg/L.

A legislação ambiental, juntamente com as alterações significativas nos comportamentos físicos, químicos e biológicos em corpos aquáticos, prejudicando ao ecossistema em geral, desde as águas e peixes, até o homem, devido a descarga de espécies metálicas tem levado à necessidade de monitorar e controlar a contaminação destes ambientes, e várias metodologias são propostas para a determinação dessas espécies em água.

### **3.2 Métodos analíticos em determinação de espécies metálicas**

A alta sensibilidade das técnicas analíticas torna premente a necessidade de adotar procedimentos que atestem a ausência de interferentes. Somente dados gerados com qualidade permitem diagnosticar corretamente a interferência da ação do homem sobre o meio ambiente. Neste contexto, é fundamental adotar procedimentos que permitem minimizar a contaminação de amostras e, desta forma, analisar o teor de metais, em nível de traço, com qualidade exigida para estudos ambientais (MAYS, 2009; ARDUINI, 2010).

O desenvolvimento de métodos para quantificar metais traços é uma necessidade e um desafio. Em procedimentos comuns para determinar baixas concentrações de metais pesados a etapa de pré-concentração é necessária antes da determinação, além de uma determinação simultânea de íons metálicos e muitas técnicas são utilizadas, dentre às quais, estão as que se fundamentam na interação de radiações eletromagnéticas com a matéria, que está associada com princípios e conceitos da mecânica quântica e fenômeno de absorção e emissão de luz, como a ICP-MS para determinação de elementos como o Al, V, Cr, Mn, Cu, Zn e Ba, FAAS para determinar Zn, Cu e Mn, GF-AAS para determinar Pb, Cd, Ni, Cr e Co, ICP-OES 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, às quais têm custos elevados para serem utilizados em técnicas rotineiras (BASSI, 2001; SILVA, 2007; ARDUINI, 2010).

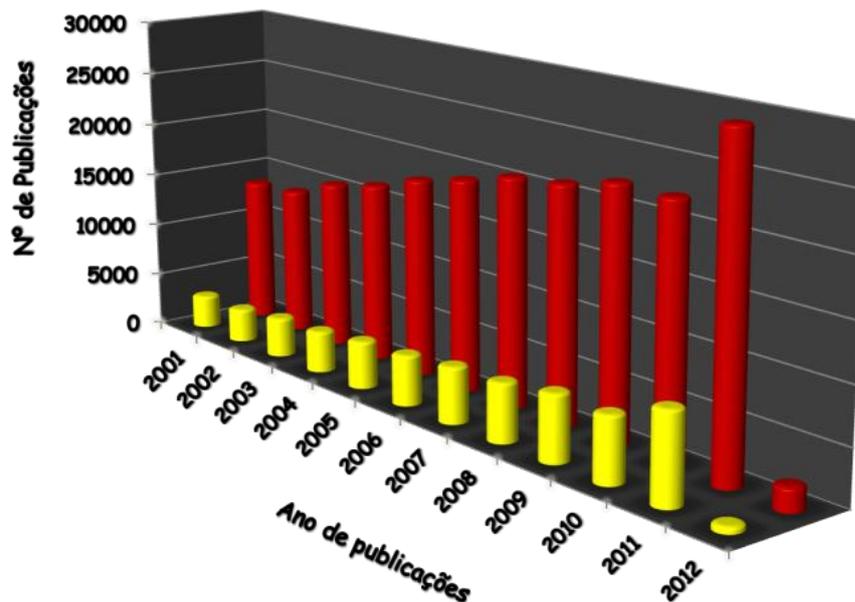
Porém, para análises de íons metálicos, as técnicas eletroquímicas constituem potencialmente os métodos mais rápidos e baratos para o desenvolvimento de determinações, isto é, quando comparadas com as técnicas instrumentais como espectrometria de absorção atômica e plasma indutivamente acoplado. Dependendo do tipo de técnica eletroquímica, os métodos podem ser muito específicos e extremamente sensíveis (SILVA, 2007; MAYS, 2009).

Além disso, a possível portabilidade de campo e versatilidade para a análise de outras espécies e baixo custo comparado a técnicas espectrofotométricas favorece eletroquímica como a técnica analítica de escolha (MAYS, 2009).

A literatura mostra o desenvolvimento de metodologias para determinação de metais demonstrando a preocupação com a contaminação ambiental e monitoramento de metais-traço. Deste modo, o número de trabalhos quanto a esse estudo tem aumentado como pode ser observado na **Figura 3**.

**Figura 3 – Gráfico do número de publicações versus o ano de publicações de métodos analíticos entre os anos de 2001 a 2012.**

- Determinação de Cobre e Chumbo;
- Determinação de metais.



### 3.2.1 Métodos Voltamétricos

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro da curva corrente-potencial chamado de voltamograma, feito durante a eletrólise da espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles o eletrodo de trabalho e o outro um eletrodo de referência. O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo. Como a área dos dois eletrodos é diferente, o eletrodo de trabalho se polarizará assumindo o potencial aplicado a ele e o eletrodo de referência, por possuir uma área grande, não se polarizará, mantendo o seu potencial constante. (ALEIXO, 2003; TRINDADE, 2009).

O potencial é aplicado no eletrodo de trabalho frente a um eletrodo de referência, tal como o eletrodo de calomelano saturado ou o eletrodo de prata cloreto de prata, de área superficial grande, para que apenas o eletrodo de trabalho polarize. Essa célula apresenta alguns inconvenientes, pois a corrente resultante da varredura de potencial passa através do eletrodo de referência, obrigando a usar um eletrodo de calomelano de reservatório grande de KCl, devido à reação que ocorrerá no mesmo para que ele mantenha o potencial constante durante a aplicação de potencial. Devido à passagem de corrente através do eletrodo de referência e reações que ocorrem no mesmo, as medidas em concentrações da ordem de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> serão afetadas, pois essa corrente se aproximará do valor da corrente de difusão. Outra limitação é a resistência da célula que quando aumenta, como no caso de meio não aquoso, aumentará a corrente que passará através dos eletrodos o que provocará distorções nos voltamogramas. Por isso, esta célula é utilizada quando a demanda é baixa (por exemplo, micro e ultramicroeletrodos) e décimo molar do eletrólito suporte é utilizado. Assim, foi desenvolvida a célula de três eletrodos. O terceiro eletrodo é chamado de eletrodo auxiliar, podendo ser de platina, ouro, etc., que foi introduzido na célula voltamétrica para assegurar o sistema potenciostático (ALEIXO, 2003 MAYS, 2009).

Nesta célula, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional, pertencente ao circuito eletrônico do polarógrafo e este atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência,

fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar diminua. Assim a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios (como eletrólise, por exemplo) no eletrodo de referência. Com este recurso o eletrodo de referência realizará o seu papel sem interferências, que é o de manter o seu potencial constante durante as medidas. Por isto pode-se usar além do eletrodo de trabalho e do auxiliar, um eletrodo de referência de dimensões pequenas, o que facilita o uso de recipientes voltamétricos de tamanho reduzido (ALEIXO, 2003; MAYS, 2009).

Ao longo dos anos, com o advento dos sistemas eletroquímicos controlado por computador, é possível agora um controle muito melhor do experimento. Além disso, com a introdução de novas técnicas voltamétricas de pulso, como a voltametria de pulso diferencial (DPV, Differential Pulse Voltammetry) e voltametria de onda quadrada (SWV, Square Wave Voltammetry), realizou melhoras instrumentais consideráveis na discriminação da corrente faradaica da capacitiva, o que melhorou o sinal-ruído, através da redução do fundo fornecido pela capacitância, melhorando o limite de detecção. Dessas técnicas destaca-se a DPV, por ser comparável as técnicas espectroscópicas muito caras (ALEIXO, 2003; SILVA, 2007; MAYS, 2009).

### 3.2.1.1 Voltametria de Pulso Diferencial (DPV)

Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos sobrepostos a uma rampa de potencial crescente são aplicados ao eletrodo de trabalho.

A diferença de corrente por pulso  $\Delta i$  é registrada em função do aumento linear do potencial. Como resultado, temos uma curva diferencial com um pico, como mostra a **Figura 4** (ALEIXO, 2003; SILVA, 2007, SKOOG, 2009).

A corrente do pico é diretamente proporcional à concentração da espécie eletroativa e também à amplitude do pulso e essas relações são obtidas a partir da equação de Parry e Osteryoung (**equação 1**):

$$I_P = \left[ \frac{n^2 F^2 A C}{4RT} \right] \cdot \left[ \frac{D}{\pi t} \right]^{\frac{1}{2}} \cdot \Delta E \quad \text{equação (1)}$$

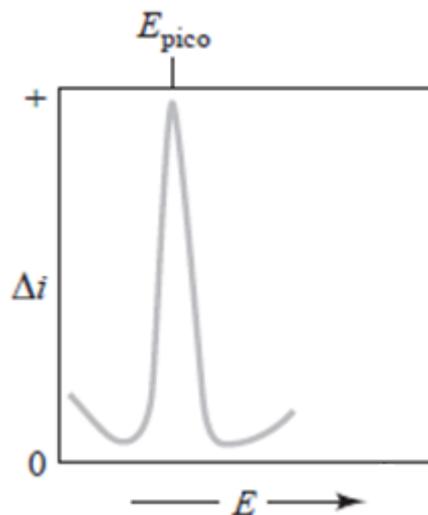
Onde  $I_p$  é a corrente de pico,  $\Delta E$  é a amplitude de pulso,  $A$  é a área do eletrodo,  $C$  é a concentração da espécie eletroativa,  $F$  o faraday,  $D$  o coeficiente de difusão,  $n$  o número de elétrons,  $\pi$  é o número pi, 3,1416...,  $t$ , o tempo de duração do pulso,  $R$  a constante dos gases e  $T$  a temperatura absoluta (ALEIXO, 2003).

Simplificada, mantendo-se todos os parâmetros constantes da **equação (1)**, ela se torna **equação (2)**:

$$I_p = KC \quad \text{equação (2)}$$

Onde,  $I_p$  é a corrente de pico,  $K$  é a constante englobando todos os termos da **equação (1)** mantidos constante durante as medidas exceto  $C$  que é a concentração da espécie eletroativa (ALEIXO, 2003).

**Figura 4 – Voltamograma de um experimento de voltametria de pulso diferencial.**



Fonte: SKOOG, 2009.

Os picos voltamétricos nesta técnica fornecem uma informação qualitativa, que é o valor do potencial de pico,  $E_p$ , e uma informação quantitativa,  $I_p$ , que é a corrente de pico (SILVA, 2007).

Os limites de detecção com a voltametria de pulso diferencial estão na faixa entre  $10^{-7}$  e  $10^{-8}$  mol L<sup>-1</sup>. A maior sensibilidade da voltametria de pulso diferencial pode ser atribuída a duas fontes: uma melhora da corrente faradaica ou uma diminuição na corrente capacitiva (ALEIXO, 2003; SKOOG, 2009).

Diversos métodos voltamétricos têm sido aplicados na análise de metais, sendo sua seletividade assegurada através de uma reação eletroquímica (**Equação 3**), onde um potencial é aplicado para reduzir o íon metálico de interesse e assim, acumular a espécie metálica no eletrodo (TRINDADE, 2009).



Com o intuito de aumentar a sensibilidade das técnicas voltamétricas foi desenvolvido o processo de pré-concentração da substância a ser determinada, pois a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização (TRINDADE, 2009).

#### 3.2.1.2 Voltametria de Redissolução (SV)

A atual análise de traços exige determinação de concentrações da ordem de até  $10^{-12}$  mol L<sup>-1</sup>, ou mesmo menor, o que não se consegue apenas utilizando-se medidas voltamétricas usuais, assim a associação de técnicas voltamétricas, especialmente as de pulso com a voltametria de redissolução fornece alta sensibilidade. As técnicas de voltametria de redissolução na análise de espécies metálicas têm sido conhecidas pelos químicos há mais de 50 anos. O processo básico eletroquímico envolve três etapas. A primeira etapa ou etapa de deposição (pré-concentração) de metais traço envolve o acúmulo eletrolítico do analito sobre um eletrodo adequado por alguns minutos. Seguida da etapa de repouso que ocorre por alguns segundos para o sistema entrar em equilíbrio. Por outro lado, a terceira etapa ou etapa de redissolução tem-se a dissolução do depósito, ou seja, oxidação do metal na solução por uma varredura reversa de potencial (linear ou pulsos), onde a corrente de oxidação (corrente redissolução) é registrada em função do potencial de varredura. O resultado de pico em forma de voltamogramas é o sinal analítico (MAYS, 2009; TRINDADE, 2009).

A etapa de deposição estabelecida sobre o eletrodo de trabalho é escolhida conforme a espécie a ser determinada. De acordo com a etapa de redissolução esta técnica pode ser classificada em dois tipos: **anódica** e **catódica** (TRINDADE, 2009).

### 3.2.1.3 Voltametria de Redissolução Catódica (CSV)

A voltametria de redissolução catódica (CSV, Cathodic Stripping Voltammetry), com Hg como o eletrodo de trabalho é uma técnica clássica para análise de ânions. Hg é o melhor material de eletrodo para análise multi traço de metais e há interesses em continuar a utilização deste eletrodo em novas aplicações. Eletrodo de mercúrio de gota pendente moderna (HMDE, Hanging Mercury Drop Electrode) e eletrodo de mercúrio controlado eletronicamente de gota estática (SMDE, Static Mercury Drop Electrode) que utiliza pequena quantidade de mercúrio têm encontrado renovado uso em ambiente de laboratório. No entanto, o uso de Hg como materiais de eletrodo é desencorajado devido à sua toxicidade e problemas de disposição dos resíduos (MAYS, 2009).

As espécies que são acumuladas no eletrodo por oxidação, sofrerão redução em varredura catódica. Esta técnica pode ser aplicada a alguns compostos iônicos e a algumas substâncias orgânicas, que formam compostos pouco solúveis com o mercúrio e ficam depositados junto à superfície do eletrodo. Quanto aos metais, somente alguns poucos podem ser determinados pela voltametria de redissolução catódica, tais como Mn e Pb. Eles são determinados na forma de seus óxidos depositados na superfície de eletrodos sólidos, como de carbono ou platina (ALEIXO, 2003).

Os princípios básicos para voltametria de redissolução catódica e anódica são os mesmos, com etapa de deposição, repouso e redissolução, com diferença no tipo de espécie, a qual será determinada, levando a uma deposição anódica em CSV e catódica em ASV, com redissolução catódica em CSV e anódica em ASV. Deste modo, as etapas de voltametria de redissolução serão abordadas com mais detalhes, no tópico de voltametria de redissolução anódica, por ser esta, a técnica utilizada no trabalho experimental.

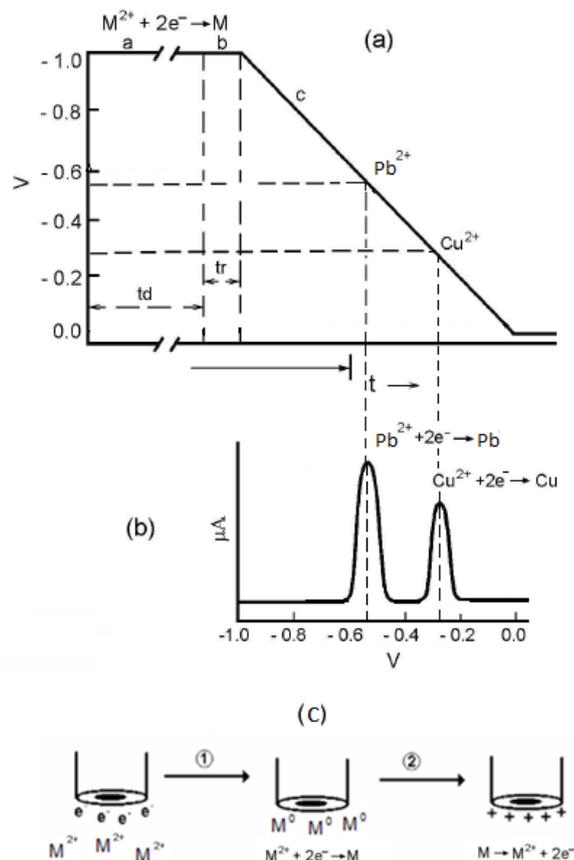
### 3.2.1.4 Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)

A voltametria de redissolução anódica foi estabelecida como uma técnica de liderança na determinação de vestígios de metais. Na ASV, na etapa de **pré-concentração**, a espécie alcança a superfície do eletrodo, onde é reduzida e

concentrada e é feita por deposição catódica em potencial controlado ( $E_d$ ) (mais negativo que o potencial de redução da espécie de interesse) durante um determinado tempo e com agitação da solução. O tempo de deposição ( $t_d$ ) é escolhido em função da espécie eletroativa. A agitação faz com que o transporte de massa por convecção mantenha a concentração da espécie eletroativa junto à superfície do eletrodo igual à do resto da solução, permitindo um depósito maior do metal em um dado tempo de deposição do que se o processo de transporte de massa fosse difusional (ALEIXO, 2003; TRINDADE, 2009).

Nesta etapa, ocorrerá então a redução do metal e conseqüentemente a sua deposição sobre a superfície do eletrodo, como pode ser observado na **Figura 5(a) a e 5(c) (1)**.

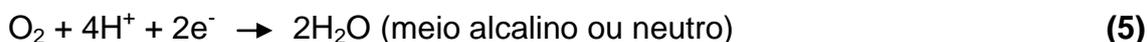
**Figura 5 – Figura 5(a): Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica. (a) programação E vs t mostrando os tempos de deposição ( $T_d$ ); e potenciais de deposição  $E_d$ , para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . (b) Tempo de repouso ( $T_r$ ). (c) Etapa de redissolução. Figura 5(b): Voltamogramas hipotéticos obtidos na etapa de redissolução para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ . Figura 5(c): (1) Esquema da etapa de deposição (pré-concentração) e (2) reoxidação (redissolução).**



Após completar-se a deposição do metal, a agitação cessa e durante alguns segundos deixa-se a solução em **repouso**, para que a concentração do metal depositado homogeneíze-se, entrando em equilíbrio na superfície do eletrodo, este tempo é chamado de tempo de repouso ( $t_r$ ) (**Figura 5(a) b**).

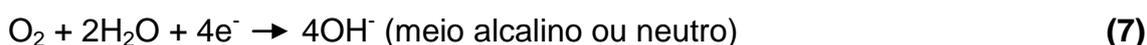
Na **Figura 5 (a) – (c)** é observado que na etapa de **redissolução** o potencial é varrido em sentido anódico (positivo). Durante a etapa de varredura, as espécies são reoxidadas, e a corrente desenvolvida é medida em forma de pico anódico com o valor de  $E_p$  anódico praticamente igual ao do  $E_p$  catódico para um sistema reversível. A corrente de pico resultante  $I_p$  é proporcional à concentração da espécie na solução. Entretanto, vários parâmetros relativos à deposição e redissolução (tempo de deposição, transporte de massa), característicos da espécie eletroativa (coeficiente de difusão, número de elétrons) e geometria do eletrodo podem influenciar a resposta (ALEIXO, 2003; TRINDADE, 2009).

Quando se trabalha na região catódica, como é o caso da ASV em determinação de metais traços, há a necessidade da remoção do oxigênio atmosférico dissolvido nas soluções o que pode ser feito até níveis muito baixos e é um requisito essencial. Isso ocorre porque a redução do oxigênio resulta em uma linha de base fortemente inclinada que obscurece os picos de metal na redissolução, o  $O_2$  é eletroativo e produz duas ondas polarográficas nessa região, uma com potencial de meia onda,  $E_{1/2}$ , ao redor de -0,05 V vs. o eletrodo de calomelano saturado (ECS) e a outra com  $E_{1/2}$  em torno de -1,0 V vs. ECS. A primeira onda catódica é devido às reações **(4)** e **(5)**:



Tanto a formação de água oxigenada na redução do oxigênio em meio ácido como a formação de água em meio alcalino ou neutro ocorrerão no mesmo potencial ( $E_{1/2} \approx -0,05$  V vs. ECS).

A segunda onda catódica ( $E_{1/2} \approx -1,0$  V vs. ECS) é devido às reações **(6)** e **(7)**:



O método mais amplamente usado para a remoção de oxigênio na ASV é purgar as soluções com um gás inerte isento de  $O_2$ . O gás é borbulhado na solução durante alguns minutos, remove o  $O_2$ , e fica dissolvido em seu lugar. Mas como é eletroquimicamente inerte nesse intervalo de potencial não produzirá nenhuma corrente voltamétrica. Os gases mais usados para esse fim são:  $N_2$ , Ar, Ne e He. (TAY, 1989; ALEIXO, 2003)

Uma das vantagens da utilização da ASV é a possibilidade de realizar a pré-concentração in situ da substância a ser determinada e chegar a limites de detecção dos metais em várias faixas de concentração, que pode abranger desde  $mmol L^{-1}$  até  $pmol L^{-1}$  (TRINDADE, 2009).

As técnicas eletroanalíticas têm se destacado na determinação de metais-traço devido a sua sensibilidade, precisão, baixo custo dos equipamentos e ainda a possibilidade de miniaturização dos sistemas eletroanalíticos e análise em tempo real (CARVALHO, 2008; TRINDADE, 2009). Além da determinação simultânea por técnicas voltamétricas e potencialmente de redissolução.

Por natureza, eletroquímica é baseada em processos de superfície e para as respostas reprodutíveis muitas vezes é necessário o condicionamento do eletrodo antes e após a análise da ASV. Em reprodutibilidade isso pode ser inconsistente. O desaparecimento inesperado de sinal de redissolução e perda de sensibilidade são alguns dos problemas destacados na voltametria com eletrodos sólidos. O problema é geralmente dirigido por polimento e limpeza do eletrodo em vários experimentos. Este é outro impedimento para uma alta taxa de transferência na análise e a principal fonte de resultados reprodutíveis se deve à mudança na superfície do eletrodo de trabalho. Isto é ainda o principal problema na implementação de técnicas voltamétricas para medições de rotina e um impedimento para o desenvolvimento de instrumentos comerciais (MAYS, 2009).

### **3.3 Eletrodo de trabalho e modificação de superfície**

Vários tipos de eletrodo de trabalho têm sido utilizados na promoção de procedimento eletroanalítico, variando desde o material empregado na sua construção, até sua morfologia e dimensões. Eletrodos macro ou de alguns milímetros de diâmetro ainda são os tamanhos mais populares de eletrodo de

trabalho, porque eles são fáceis de manusear. Estes eletrodos podem incluir disco de metal grosso (planar) ou filme de metal depositado sobre carbono vítreo. O principal problema do eletrodo sólido é a reprodução da superfície original, que é a origem do sinal de reprodutibilidade e confiabilidade a longo prazo, requerido em análises de rotina (MAYS, 2009).

O eletrodo de trabalho é comumente feito de um material inerte, com frequência os metais nobres, como ouro, platina, carbono, mercúrio.

A atuação do eletrodo de mercúrio é marcadamente na região catódica, em potenciais que podem variar de +0,3 V a -2,3 V vs. ECS, região onde ocorrem as reações eletródicas da maioria dos íons metálicos e de espécies orgânicas. Além das vantagens do uso do HMDE em ASV na reprodutibilidade, renovação da superfície do eletrodo, alto sobrepotencial para evolução de hidrogênio e habilidade para dissolver muitos metais. Entretanto, o seu uso tem sido questionado devido a sua alta toxicidade e volatilidade (ALEIXO, 2003; TRINDADE, 2009).

Nas últimas cinco décadas, vários trabalhos sugeriram a substituição de mercúrio por outros materiais tais como, ouro, platina, irídio, bismuto. Quanto aos eletrodos sólidos, o de platina atua na região de potencial de cerca de +1,1 V a -0,5 V vs. ECS útil na região anódica, onde o eletrodo de mercúrio não atua. Nesta região o eletrodo de ouro, que pode ser utilizado em intervalos de potencial de +1,5 V a -0,8 V vs. ECS. Muito usados na região anódica são os eletrodos de carbono, principalmente o de carbono vítreo, que atua no intervalo de +1,5 V a -1,1 V vs. ECS. Este eletrodo tem grande preferência em uso devido a sua inércia química e baixa porosidade. As regiões de potencial dos eletrodos dependem do eletrólito de suporte utilizado (ALEIXO, 2003; TRINDADE, 2009).

Recentemente têm sido desenvolvidos novos tipos de eletrodos de trabalho, tais como CMEs que tem tido crescente interesse nas áreas de ciências e tecnologia, com aplicações potenciais em diversos campos, tais como eletroanálises, sensores químicos, síntese eletroorgânica e conversão de energia solar. A denominação de eletrodos quimicamente modificados foi sugerida por Murray et al. na década de 70 para definir eletrodos com espécies quimicamente ativas devidamente immobilizadas na superfície desses dispositivos. O CME é construído adicionando-se espécies quimicamente ativas immobilizadas no substrato do eletrodo,

com o objetivo de pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. A importância do reagente imobilizado se baseia em minimizar a quantidade de reagentes caros necessários para uma análise e, portanto, o excesso de todos os custos. A modificação do eletrodo normalmente confere a este as características físico-químicas (reatividade, seletividade, sensibilidade etc.) do modificador, possibilitando assim o desenvolvimento de dispositivos com resposta adequada para vários propósitos e aplicações (ARRIGAN, 1994; JANEGITZ, 2007).

O interesse por eletrodos modificados com nanopartículas tem aumentado, consideravelmente, devido as suas propriedades físico-químicas bastante específicas que podem ser exibidas na escala manométrica. Na área eletroquímica, particularmente, em eletroanálise, nanopartículas têm sido amplamente utilizadas como nanomaterias funcionais de superfície.

### 3.3.1 Nanomateriais

O estudo de materiais cujos tamanhos das partículas que os constituem encontram-se na faixa dos nanômetros (chamados de nanomateriais) ganhou importância significativa no final do século XX, levando ao aparecimento e consolidação de toda uma área do conhecimento, hoje reconhecida como “Nanociência e Nanotecnologia” (ZARBIN, 2007).

Nanomateriais são materiais que possuem ao menos uma dimensão na faixa de tamanho nanométrico, abaixo do tamanho crítico capaz de alterar alguma de suas propriedades. Mas não basta um material ter dimensões nanométricas para ser considerado um nanomaterial, deve existir uma propriedade que se manifesta devido ao tamanho reduzido, e esta propriedade é diferente do material massivo e abre múltiplas aplicações na indústria, medicina e outras aplicações promissoras. Além disso, as propriedades do material dependem também da forma das partículas, ou seja, nanopartículas esféricas com diâmetro de 5 nm têm propriedades diferentes daquelas encontradas para o mesmo material, mas com nanopartículas na forma de bastão com 5 nm de comprimento (ZARBIN, 2007; KRYSTEK, 2011).

Nanopartículas são termodinamicamente instáveis e têm a tendência natural de se agregarem e crescerem. Por isso, a importância em preparar nanomateriais estáveis e monodispersos, tanto com relação ao tamanho quanto com relação à

forma de suas partículas, que possam ser manipulados, dispersos, depositados sobre substratos, sem perder suas características (ZARBIN, 2007).

Deposição eletroquímica ou adsortiva de nanopartículas ou aglomerados em um substrato adequado é um procedimento estabelecido para estudar suas propriedades. O interesse em eletrodos preparados desta maneira é possível devido aos avanços técnicos na visualização como o imageamento microscópio de força atômica para nanopartículas (MAYS, 2009).

A deposição de nanopartículas resulta em um aumento da rugosidade superficial, que contribui para o aumento da área condutora do eletrodo modificado. Esta condição favorece a cinética de transferência de elétrons para a ocorrência das reações eletroquímicas, o que aumenta a seletividade em uma análise eletroquímica, a qual permite a aplicação de potenciais de operação mais baixos, reduzindo ou mesmo eliminando a possibilidade dos potenciais de eletrólise de outras espécies presentes serem atingidos (MATSUSHIMA, 2011).

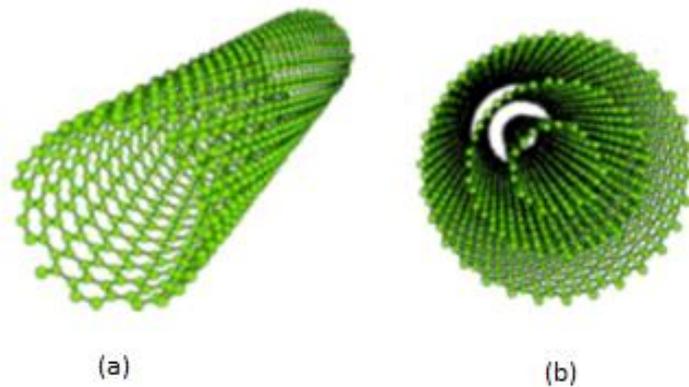
Vários tipos de nanomateriais, como os nanotubos de carbono, nanopartículas metálicas, nanopartículas de óxidos de metais de transição, nanoemulsões e os mais diferentes tipos de nanocompósitos, já saíram dos laboratórios acadêmicos e são encontrados como componentes ativos em uma série de produtos no mercado. Dentre os vários materiais que podem ser enquadrados na classe dos nanomateriais, serão abordados a seguir, os nanotubos de carbono (CNTs), nanopartículas de ouro (nanoAu) e nanopartículas de sílica (nanoSiO<sub>2</sub>).

#### 3.3.1.1 Nanotubo de carbono (CNT)

Um nanotubo de carbono (CNT) caracteriza-se pelo enrolamento de uma ou várias folhas de grafeno de forma concêntrica, com diâmetro em dimensões nanométricas, com cavidade interna oca (**Figura 6**) (uma folha de grafeno consiste em um arranjo bidimensional formado por hexágonos de átomos de carbono sp<sup>2</sup>, cujo empilhamento origina a estrutura do grafite). Os CNTs podem ser divididos em dois grupos: os CNTs de camada simples (“SWCNTs – “single-walled carbon nanotubes”), **Figura 6(a)**, e os CNTs de camadas múltiplas (“MWCNTs – multi-walled carbon nanotubes”), **Figura 6(b)**. Os MWCNTs são constituídos de 2 a 40 camadas de grafeno concêntricas, que se distanciam entre si por 0,34 nm e

normalmente apresentam diâmetros de 10 a 50 nm, com comprimentos maiores que 10 micrometros, sendo que suas propriedades estão diretamente ligadas ao número de camadas e ao seu diâmetro interno. Os SWCNTs são mais finos e apresentam diâmetro variando entre 1 e 5 nm, sendo formados por uma única folha de grafeno (ZARBIN, 2007).

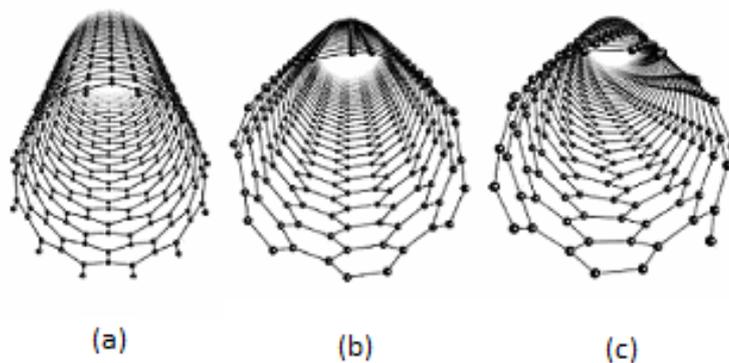
**Figura 6 – Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono. (a) nanotubo de parede simples, (b) nanotubo de parede múltipla.**



Fonte: ZARBIN, 2007.

A simetria dos CNTs é dada pela maneira como a folha de grafeno se enrola. Desta forma, os SWCNTs podem apresentar três diferentes estruturas quirais: “zig-zag”, “armchair” e “chiral”, **Figura 7** (ZARBIN, 2007).

**Figura 7 – Representação esquemática dos modelos de nanotubos que podem ser formados de acordo com a direção com que a folha se enrola: (a) zig-zag, (b) armchair e (c) chiral.**



Fonte: NOSSOL, 2009.

Nanotubos de carbono são considerados materiais estratégicos e com um grande número de possibilidades de aplicações tecnológicas, devido às suas propriedades bastante intrigantes. Além de uma alta resistência química, resistência à oxidação e à temperatura e baixa densidade, os nanotubos de carbono apresentam propriedades muito distantes das usuais: no que diz respeito ao transporte elétrico, podem apresentar características metálicas, semicondutoras ou até supercondutoras, de acordo com sua estrutura (SWCNT ou MWCNT), diâmetro e quiralidade; como a ligação C-C em estruturas gráficas é uma das mais fortes da natureza. Os CNTs representam uma das estruturas mais robustas conhecidas, com altíssima resistência mecânica, flexibilidade e resistência à ruptura quando dobrados ou torcidos (ZARBIN, 2007).

As propriedades elétricas, químicas e mecânicas dos CNTs os tornam extremamente atrativos para sensores químicos e bioquímicos. Vários métodos, como adsorção física, ligação covalente e imobilização são usados para preparar eletrodos (LIU, 2005).

As propriedades elétricas sugerem que CNT tem a capacidade de mediar a transferência de elétrons em reações com espécies eletroativas em solução quando usado como um eletrodo. A reatividade dos nanotubos em solução tem sido demonstrada resultando em sítios reativos específicos na superfície de nanotubos (BRITTO, 1996).

### 3.3.1.2 Nanopartícula de ouro (nanoAu)

Alguns metais, como platina, paládio, rutênio, cobre, níquel, prata e **ouro**, têm sido comumente usados como nanopartículas na modificação de eletrodos. Entretanto, os resultados esperados são alcançados quando se tem um controle das características físico-químicas do substrato modificado (MATSUSHIMA, 2011). E neste momento, será abordado sobre as nanopartículas de ouro.

A redução do tamanho de partículas de ouro para a escala nanométrica é responsável por alterações consideráveis em propriedades fundamentais do ouro metálico, como a cor (BONIFÁCIO, 2006).

Os registros mais antigos da existência de partículas de ouro em pequenas dimensões datam de cerca de 400 a. C. O ouro nanoparticulado apresenta uma intensa coloração vermelha, quando o diâmetro médio está de 20 nm, com o aumento do tamanho, a coloração da suspensão passa para roxo, e depois azul (BONIFÁCIO, 2006).

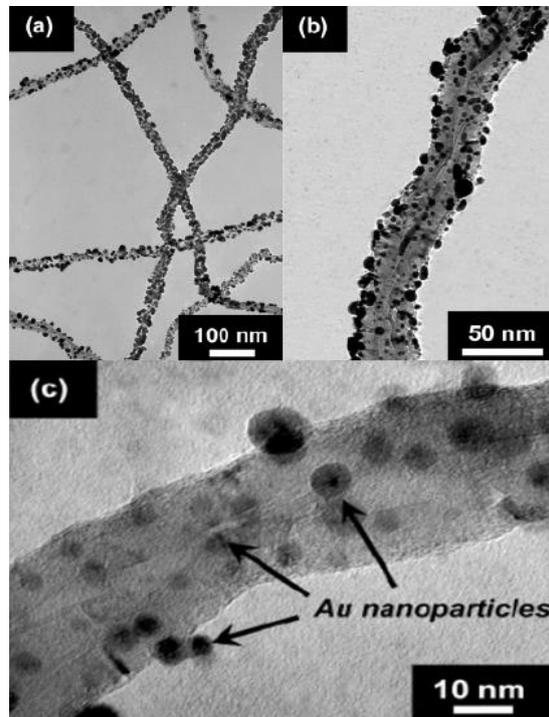
Os materiais baseados em nanopartículas de ouro (nanoAu), podem ser classificados em dois tipos: materiais de incorporação, obtidos a partir da incorporação ou da síntese de nanoAu em matrizes inorgânicas em especial ou materiais de passivação, nos quais o enfoque é dado à passivação das nanoAu, levando posteriormente à formação do material de interesse após etapas subsequentes (BONIFÁCIO, 2006).

Muitos sistemas nanoestruturados a base de nanoAu têm demonstrado atividade catalítica para um grande número de reações químicas (SINHA, 2002; YANGYING, 2006; BYUNGHWAN, 2009) . Para tanto, vários métodos de síntese têm sido desenvolvidos para o alcance do controle tamanho/forma das nanopartículas e nível de dispersão em materiais mesoporosos (ZHU, 2003).

Os sistemas a base de nanoAu suportadas em sílica mesoporosas têm atraído muito os pesquisadores pela sua singular atividade catalítica e sua seletividade nos produtos desejados. A atividade catalítica está diretamente ligada a forma e tamanho das nanopartículas dispersas na matriz de sílica, bem como a maneira com que tais partículas estão distribuídas nessa matriz, ao grau de insaturação da coordenação dos átomos de ouro e das interações que ocorrem junto ao suporte (HARUTA, 1997; HUTCHINGS, 2008).

A incorporação de nanoAu em CNTs modificados através de interações eletrostáticas foi investigada. Raghuveer et al, reportaram a funcionalização de CNT com nanoAu utilizando uma combinação de micro-ondas e redução de íons  $[AuCl_4]^-$  realizando imagens da Microscopia eletrônica de transmissão (TEM, Transmission Electron Microscopy), ver **Figura 8**.

**Figura 8 –** Imagens da Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM,) do material obtido pela incorporação de nanoAu em nanotubos de carbono em diferentes magnificações.



Fonte: RAGHUVVEER, 2006

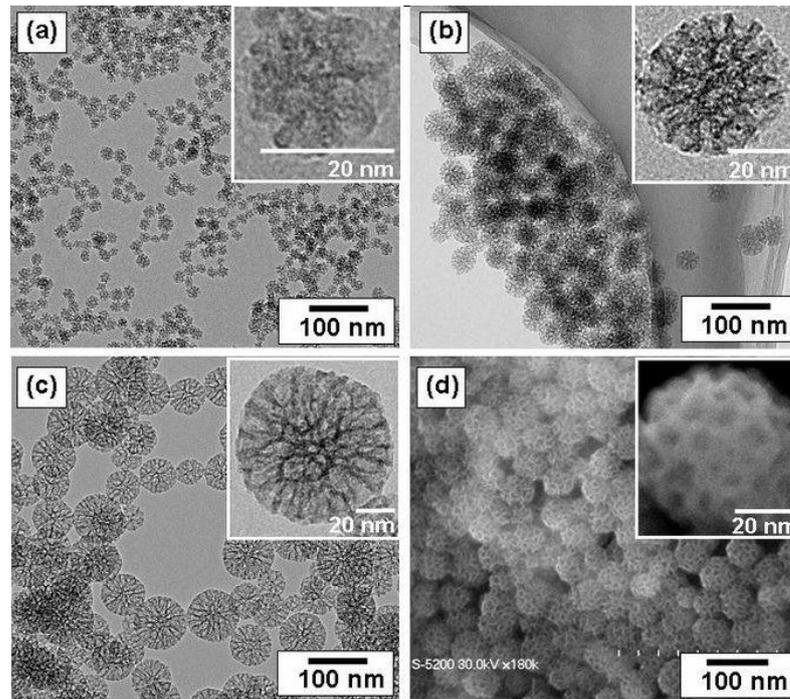
A literatura relata que o ouro tem maior seletividade e apresenta ser menos propenso à lixiviação. A utilização de nanopartículas de ouro nas mais diversificadas vertentes dentro de grande área nanotecnológica é cada vez mais evidente. Essas estruturas têm se mostrado peças importantes no desenvolvimento de sistemas nanoestruturadas funcionais. O tipo e a finalidade das possíveis aplicações são limitados apenas pela criatividade (MA, et al, 2009).

### 3.3.1.3 Nanopartícula de sílica (nanoSiO<sub>2</sub>)

Materiais de óxido de sílica são simples de preparar e tem larga aplicação em muitos campos, tais como catálise, sensores de umidade, pigmentos, substratos de filme, isolantes térmicos e eletrônicos. Pesquisas recentes relevantes sobre materiais de óxido de sílica inclui a produção de nanopartículas de sílica, esferas ocas, peneiras moleculares de sílica mesoporosa, os filmes, nanofios, e outros materiais de sílica composto. De todos estes materiais, nanopartículas e esferas ocas foram investigados mais intensamente devido às suas propriedades únicas,

como elevada área superficial e tamanho ajustável (ZHAO, 2009). A **Figura 9** mostra imagens de nanopartículas de sílica.

**Figura 9** – Imagens TEM (a, b, c) de mesoporos preparados de nanopartículas de sílica com diâmetro externo de: (a) 20nm, (b) 45nm, e (c) 80nm. Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (Scanning Electronic Microscopy, SEM) (d) correspondente a (b).



Fonte: BUZEA, 2007.

Nanopartículas de sílica também são utilizados como o principal componente dos transportadores de drogas e para a transferência de genes *in vitro*. Com os seus bem definidos grupos silanol na superfície, as nanopartículas de sílica oferecem muitas possibilidades para a modificação quando a entrega específica e um sistema de transferência para drogas devem ser projetados. Geralmente, as nanopartículas e outros sistemas coloidais têm a tendência a se aglomerarem durante o armazenamento, especialmente em formulações líquidas. Isto é devido a sua imensa área superficial, gerando instabilidade termodinâmica, favorecendo a agregação das partículas (SAMETI, 2006; CHO, 2009).

### 3.3.2 Filmes

Na última década, vários novos tipos de eletrodos com filme de metal têm entrado em uso. Foi demonstrado por KOROLCZUK et al. (2009), BOBROWSKI et

al. (2009), e TYSZCZUK et al. (2009) que eletrodos com filme de chumbo (PbFEs, Lead Film Electrode) possuem características analíticas satisfatórias mas eles não podem ser contados como sensores favorável ao meio ambiente devido à toxicidade do chumbo. Até o momento, o mais bem sucedido eletrodo de nova geração, particularmente adequado para a análise de redissolução, são eletrodos de filme de bismuto (BiFEs, Bismuth Film Electrode), que combinam excelentes características analíticas com baixa toxicidade. Estes eletrodos podem, portanto, potencialmente servir como sensores de ambiente e, portanto, mais dados são necessários para avaliar sua utilidade analítica na voltametria de redissolução anódica (PALRECHA, 1986; CZOP, 2011).

A aplicação de eletrodos com base em filme de mercúrio e bismuto em análises in situ ou ex situ produzido na superfície de eletrodos sólidos, como carbono vítreo, na quantificação de metais traço utilizando ASV tem sido muita difundida. Este tipo de eletrodo de trabalho apresenta experimentalmente vantagens, como uma alta relação de área de superfície/volume, resultando em uma maior concentração de depósito de metal durante a etapa de deposição, o que aumenta a sensibilidade. Como regra geral, a deposição de mercúrio e bismuto é realizada em meio ácido em potenciais negativos. O uso desses metais como material de eletrodo em ASV, como no caso do mercúrio é baseada em sua capacidade de formar amálgamas com muitas espécies metálicas e o desempenho de bismuto pode ser atribuído à sua propriedade de formar ligas com diferentes metais (ALEIXO, 2003; CARVALHO, 2007; TRINDADE, 2009).

### **3.4 Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)**

A invenção da microscopia eletroquímica de varredura (SECM, Scanning Electrochemical Microscopy) no final de 1980 marcou um evento crucial na ciência interfacial. A abreviatura SECM é usada indistintamente, tanto para a técnica, quanto para o instrumento (BARD, 1989; SCHUHMANN, 2007).

A SECM é uma técnica em que a corrente flui através de uma pequena ponta do eletrodo (geralmente um ultramicroeletrodo (UME) em forma de disco com uma ponta de diâmetro de 10  $\mu\text{m}$  ou menos, chamada "Ponta SECM") perto de um substrato condutor, semicondutor, ou isolante imerso em solução. Essa corrente é

induzida pela conversão das espécies redox, a potencial constante da ponta do UME, na separação L ponta-de-amostra e da natureza química da interface sólido/líquido (SCHUHMANN, 2007).

Esta técnica é utilizada para caracterizar os processos e características estruturais do substrato quando a ponta é movida perto da superfície. O dispositivo para a realização de tais estudos envolve meios de mover a ponta para determinada região, e é chamado de microscópio de varredura eletroquímica (**Figura 10**) (BARD, 1989; SCHUHMANN, 2007).

**Figura 10 – Esquema de um microscópio de varredura eletroquímica (SECM).**



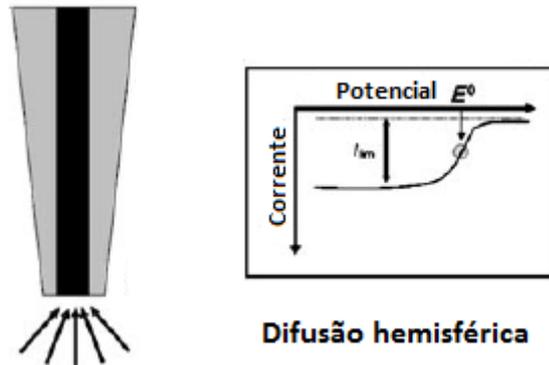
Fonte: Adaptado de [http://www.uniscan.com/electrochemistry-instruments/scanning\\_electrochemical\\_microscope](http://www.uniscan.com/electrochemistry-instruments/scanning_electrochemical_microscope), 2012; <http://www.metrohm-autolab.co.uk/AutolabProducts>, 2012.

Os UMES são posicionados, na maior parte, sob uma solução contendo espécie redox reversível, eles exibem um voltamograma cíclico sigmoidal e difusão controlada de correntes  $I_{\infty}$ , e potenciais que excedem significativamente o potencial redox do mediador (**Figura 11**).  $I_{\infty}$  pode ser calculado pela **equação 8**:

$$I_{\infty} = 2nFDcd \quad \text{equação (8)}$$

Onde,  $d$  o diâmetro do microeletrodo,  $D$  o coeficiente de difusão,  $c$  a concentração do mediador envolvido,  $n$  o número de elétrons transferidos na reação redox na ponta (SCHUHMANN, 2007).

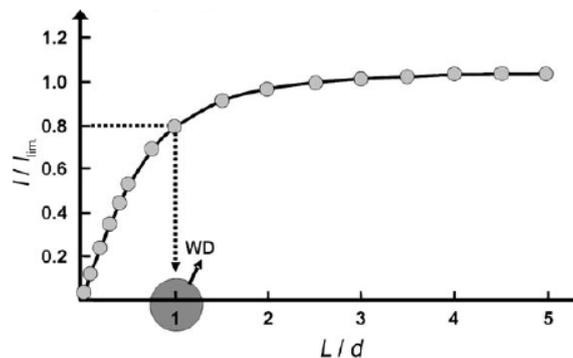
**Figura 11 – Princípio da Microscopia de Varredura Eletroquímica (SECM), em soluções contendo eletrólito suporte e, por exemplo, um composto redox ativo reversível, voltametria cíclica de um ultramicroeletrodo de disco plano fornecendo curvas de corrente/voltagem sigmoidal em condições constantes, corrente de difusão controlada  $I_{\infty}$  medida a potenciais do eletrodo mais catódico que o potencial redox do mediador.**



Fonte: Adaptado de SCHUHMANN, 2007.

A ponta do UME pode ser movida à superfície (direção  $z$ ) para investigar a difusão da camada, ou pode ser scaneada em  $z$  constante em toda a superfície (a direções  $x$  e  $y$ ). A ponta e o substrato são partes de uma célula eletroquímica que, geralmente, contém outros eletrodos (por exemplo, eletrodos auxiliares e eletrodos de referência). A distância ideal de trabalho para a ponta SECM pode ser determinada pelas curvas  $z$ -abordagem, que são parcelas de correntes da ponta ( $I/I_{\infty}$ ) versus distância ponta-a-amostra ( $L/d$ ) (**Figura 12**) (BARD, 1989; SCHUHMANN, 2007).

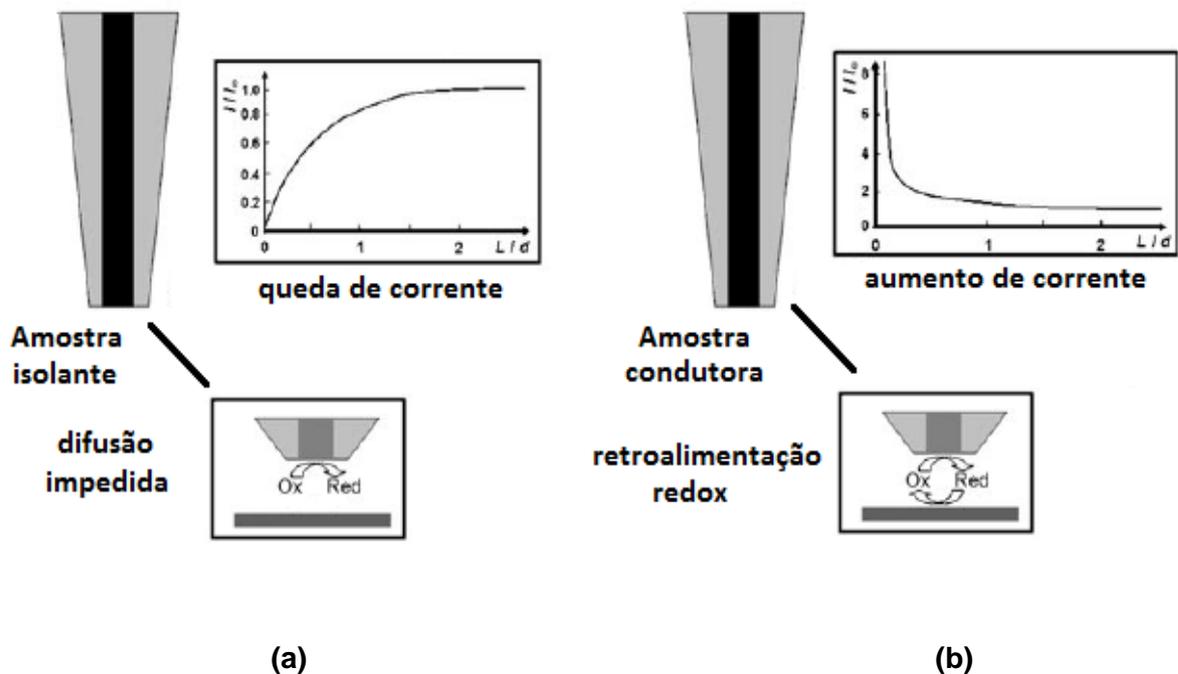
**Figura 12 – Curva de abordagem (corrente da ponta vs distância ponta-a-amostra) é usada para determinar uma distância de trabalho adequada (WD) para a ponta SECM. As distâncias são escolhidas, onde a corrente amperométrica da ponta SECM é de 60-80% do seu valor em solução.**



Fonte: Adaptado de SCHUHMANN, 2007.

A ponta, em estreita proximidade de uma amostra isolante, promove difusão de moléculas do mediador hemisférico para o disco que é uma atividade fisicamente impedida no microeletrodo e uma queda na corrente é observada (feedback negativo, **Figura 13(a)**). Nas moléculas de contraste, o mediador que foi inicialmente reduzido (ou oxidado) na ponta pode ser reconvertido em seu estado original, quando a ponta do SECM está posicionada acima de uma superfície eletroquimicamente ativa. Esta reciclagem redox, por sua vez, leva ao aumento de corrente na ponta (feedback positivo, a **Figura 13(b)**). O modo de feedback da imagem SECM depende da presença de um mediador redox-ativo (por exemplo,  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ ,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{O}_2$  dissolvido) no eletrólito (SCHUHMANN, 2007).

**Figura 13** – Em curvas z-abordagem, a corrente  $I$ , normalizada com  $I_\infty$  é plotada como uma função da distância  $L$  ponta-da-amostra, normalizada com o diâmetro do UME  $d$ . (a) Uma proximidade estreita com um isolante, a difusão das espécies redox ativa em direção a ponta do eletrodo é fisicamente impedida o que leva a uma queda significativa na corrente da ponta  $I$  (feedback negativo). (b) Perto de uma superfície condutora, as espécies redox consumidas pela ponta podem ser recicladas para seu estado de oxidação original. Com a diminuição da distância  $L$  ponta-da-amostra, a reciclagem é mais efetiva e a corrente da ponta  $I$  aumenta (feedback positivo).



Fonte: Adaptado de SCHUHMANN, 2007.

A imagem SECM no modo feedback amperométrico da superfície dependente do sinal de corrente e envolve:

1) o funcionamento da ponta SECM em um potencial constante para obter uma corrente estável na maior parte da solução;

2) a abordagem da ponta SECM para a superfície da amostra e colocação da ponta para o regime feedback positivo ou negativo; e

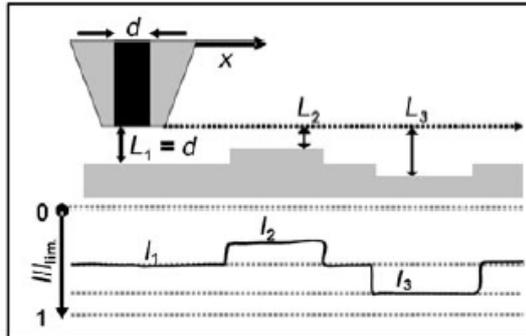
3) um movimento de varredura da ponta sonda na altura constante  $z$  (“à distância do eletrodo trabalho”) através da superfície e da medição de corrente da ponta como uma função da posição lateral ( $x, y$ ).

Em SECM a corrente flui através de processos redox entre a ponta e o substrato e é controlada pela cinética de transferência de elétrons nas interfaces e processos de transferência de massa em solução, de modo que medições em espaçamentos grandes, por exemplo, o intervalo de 1 nm a 10  $\mu\text{m}$ , podem ser feitas. Isso deve permitir sondagem das camadas difusas, e difusão próximo ao substrato através de scans  $z$  de cerca de 1 nm a 10  $\mu\text{m}$ , bem como a superfície de resolução mais baixa de scans  $x$ - $y$ . Neste caso, a corrente da ponta ( $i_T$ ) deve estar relacionada com o potencial da ponta ( $E_T$ ) e do substrato ( $E_s$ ) pelas considerações usuais da eletroquímica (BARD, 1989; SCHUHMANN, 2007).

Mudanças na corrente da ponta SECM obtidas em altura constante ao longo de varredura ( $x, y$ ) em superfícies isolantes ou condutoras revelam a topografia da superfície. Variações na corrente de imagens de SECM em superfícies razoavelmente planas com condutores vizinhos e regiões isolantes são indicadores das mudanças locais em condutividade interfacial (**Figura 14**) (BARD, 1989).

Vários tipos de experimentos com o SECM podem ser realizados. Em princípio SECM pode fornecer informações topográficas da superfície, distribuições em potencial, e dados analíticos. Reações eletroquímicas ocorrem em SECM, e até microfabricação pode ser realizada com este aparelho (BARD, 1989).

Figura 14 – Imagem da topografia homogênea de amostras isolantes por meio do SECM no modo feedback negativo, onde foi digitalizado WD (altura constante) determinada e varredura realizada em x, y em toda a superfície da amostra, e a corrente é monitorada em função da posição da ponta. Em interfaces homogêneas isolantes, as variações de corrente na ponta refletem diretamente as variações na topografia da amostra.



Fonte: Adaptado de SCHUHMANN, 2007.

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

O presente trabalho foi dividido em quatro etapas distintas. A primeira consiste na avaliação do melhor eletrodo, usando eletrodo de carbono vítreo e nanomateriais para modificação da superfície eletródica.

A segunda etapa compreende a determinação do método mais adequado para análise de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por voltametria de redissolução anódica no modo diferencial de pulso (DPASV).

A terceira etapa é o estudo para otimização do sistema eletroanalítico, que abrange o eletrólito suporte, o pH do meio e o tempo de pré-concentração do analito, como fatores para condições ótimas deste sistema, seguido da determinação simultânea de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV.

A última etapa envolve o estudo de interferentes e a aplicação e caracterização do método proposto em amostra real para sua validação como um método alternativo.

Os experimentos de síntese e análise voltamétrica estudados neste trabalho foram realizados no Laboratório de Eletroquímica do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (LEQUI/IQB/UFAL). A parte referente à caracterização morfológica da superfície dos eletrodos trabalhados por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) foi realizada no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (IQ/UNICAMP).

### 4.1 Reagentes e Solventes

Na execução dos trabalhos experimentais todos os reagentes e solventes utilizados foram de grau de pureza analítica (P.A.) não tendo sido submetidos a qualquer tratamento adicional (**Tabela 2**).

Tabela 2 – Reagentes e solventes empregados neste trabalho.

Reagentes e solventes	Pureza	Origem
Soluções padrão $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Cd}^{2+}$ , $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Zn}^{2+}$	---	QUEMIS
Ácido Clorídrico $\text{HCl}$	37%	CROMOLINE
Ácido Nítrico $\text{HNO}_3$	65%	DINÂMICA
Ácido Sulfúrico $\text{H}_2\text{SO}_4$	95 – 98%	DINÂMICA
Ferricianeto de Potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	99%	MERCK
Ferrocianeto de Potássio $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6].3\text{H}_2\text{O}$	98,5 – 102,0%	VETEC
Cloreto de Potássio $\text{KCl}$	99%	VETEC
Nitrato de Bismuto III Pentahidratado $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3.5\text{H}_2\text{O}$	98%	ALFA AESAR
Sulfato de Mercúrio II $\text{HgSO}_4$	98%	DINÂMICA
Cloreto de Cálcio $\text{CaCl}_2$	96%	VETEC
Cloreto Férrico Hexahidratado $\text{FeCl}_3.6\text{H}_2\text{O}$	97 – 102%	VETEC
Cloreto de Sódio $\text{NaCl}$	99%	DINÂMICA
Carbonato de Sódio $\text{Na}_2\text{CO}_3$	---	REAGEN
Fosfato de Sódio Monobásico $\text{NaH}_2\text{PO}_4.\text{H}_2\text{O}$	98 – 102%	VETEC
Fosfato de Sódio Bibásico $\text{Na}_2\text{HPO}_4$	99%	VETEC

Ácido Acético CH <sub>3</sub> COOH	99,7%	CROMOLINE
Acetato de Sódio CH <sub>3</sub> COONa	99 – 101%	CRQ
Etanol C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	99,8%	DINÂMICA
N, N - Dimetilformamida C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	99,7%	VETEC
Tetraetilortossilicato (TEOS), Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	95%	ACROS ORGANICS
CNT multi-walled	95%	NANO LAB
nanoAu-SiO <sub>2</sub>	---	Laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química.
Gás argônio	---	WHITE MARTINS
Água destilada	---	---
Água deionizada	Água ultrapura (18 MΩ cm)	Sistema de purificação Milli- Q da Millipore Inc.

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Os tampões usados para o estudo de otimização foram o tampão acetato e tampão fosfato. Para 100mL de tampão acetato: NaOAc (7,2 mL) 1,00 mol L<sup>-1</sup> + HOAc (12,5 mL) 1,00 mol L<sup>-1</sup> pH 4,47 de força iônica 0,197; Para 100mL de tampão fosfato: Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (30,5 mL) 0,20 mol L<sup>-1</sup> + NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (19,5 mL) 0,20 mol L<sup>-1</sup> pH 6,82 de força iônica 0,222.

**Amostra:** Água potável do bebedouro de água do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (IQB/UFAL), á qual foi analisada sem pré-tratamento químico.

## 4.2 Instrumentação

Os instrumentos utilizados para o estudo neste trabalho são apresentados na sequência com suas respectivas especificações.

#### 4.2.1 Balança Analítica

Os reagentes para uso neste trabalho foram pesados em Balança Analítica da Mettler Toledo AG245 (1116020427).

#### 4.2.2 Ultrassom

A cuba de ultrassom para limpeza de instrumentos e dispersão de substâncias usada foi da Cristófoli Equipamentos de Biossegurança LTDA (USC070236) de capacidade 2,5 L, frequência ultrasônica 42 kHz e potência 220 V; ~-0,17 kW; -0,8 A.

#### 4.2.3 Agitador magnético

O agitador para uso nas análises voltamétricas foi da Biomixer 78 HW-1 Constant Temperature Magnetic Stirrer (11630), ~220 V; 60 Hz; 2 A.

#### 4.2.4 Estufa

Os reagentes em uso para modificação da superfície eletródica foram secos em estufa Tecnal TE - 394/1, T<sub>máx.</sub> 150°C.

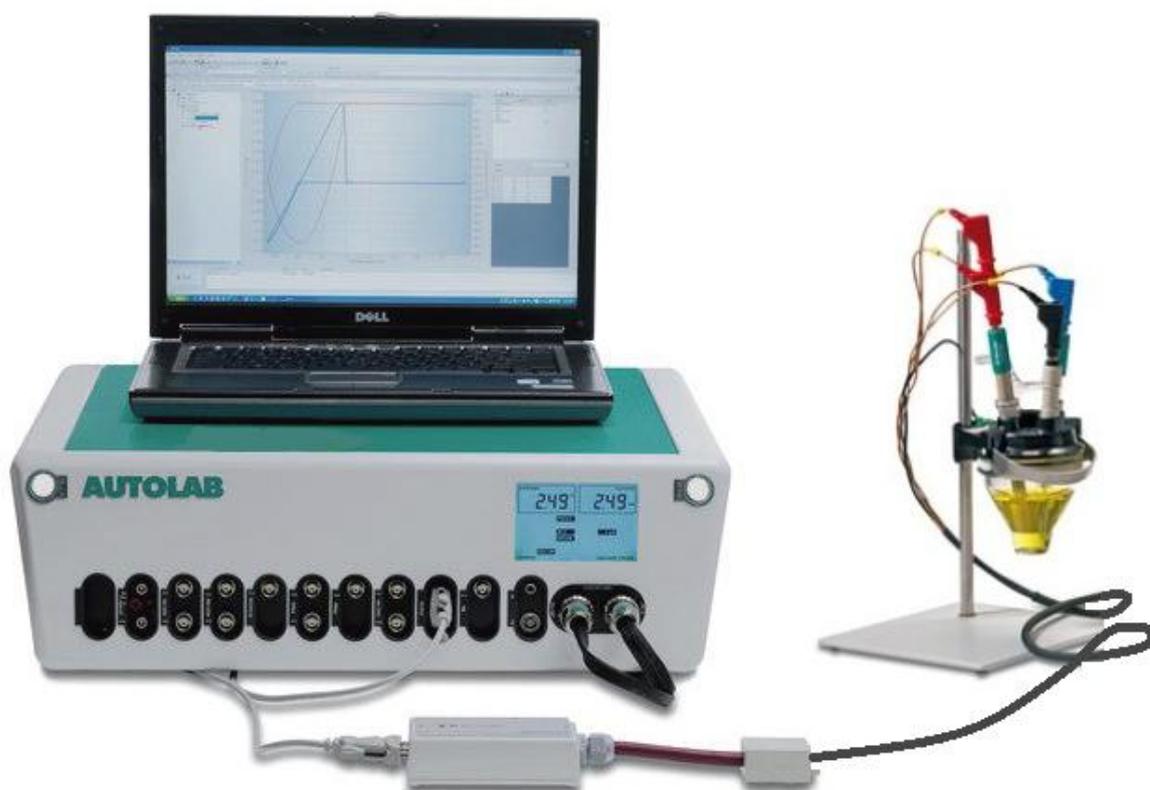
#### 4.2.5 pHmetro

As medidas de pH para preparação das soluções tampão foram realizadas em pH-metro de bancada QUIMIS Q400A, 110-220V, 10W, pH 0 – 14.

#### 4.2.6 Potenciostato/galvanostato

As medidas voltamétricas foram realizadas através do equipamento Potenciostato/galvanostato da Autolab® PGSTAT 12 (AUT73222) interfaceado a um microcomputador, sistema, o qual é controlado pelo software GPES (General Purpose Electrochemical System) versão 4.7 Eco Chemie B.V. Utrecht, The Netherlands e software NOVA versão 1.6 Metrhom Autolab B. V. 1.6.013, Copyright© 2005-2012 (**Figura 15**).

**Figura 15** – Potenciostato/Galvanostato Autolab® PGSTAT12 (AUT73222) interfaceado ao microcomputador, controlando a célula eletroquímica.

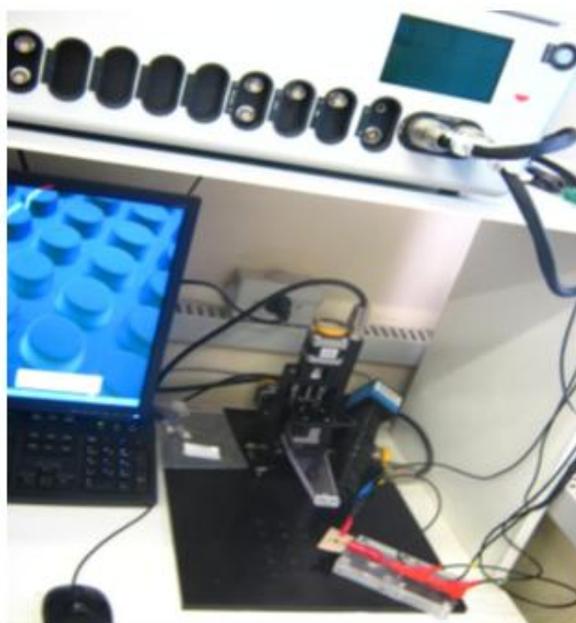


Fonte: Adaptado de <http://www.metrohm-autolab.co.uk/AutolabProducts>, 2012.

#### 4.2.7 Microscópio Eletroquímico de Varredura (SECM)

As análises de microscopia eletroquímica de varredura para as superfícies GC/CNT, GC/CNT/Hg, GC/CNT/Bi e GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> foram realizadas pelo Scanning Electrochemical Microscope SECM.Net (23123), interfaceado a um microcomputador, sistema, o qual é controlado pelo software SECM.Net (Scanning Electrochemical Microscope) versão 2.2.58 Sensolytics GmbH, Bochum/Germany (Figura 16).

**Figura 16 – Scanning Electrochemical Microscope SECM.Net (23123) interfaceado ao microcomputador.**



Fonte: SILVA, 2012.

### **4.3 Preparações Auxiliares**

As soluções foram preparadas com água deionizada, sendo que as soluções dos íons metálicos foram preparadas em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, de HgSO<sub>4</sub> em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> em HNO<sub>3</sub> 1 mol L<sup>-1</sup> e ferricianeto de potássio (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>])/ferrocianeto de potássio (K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O) 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

#### **4.3.1 Soluções de íons metálicos**

**Chumbo** – solução padrão estoque de 1000 µg mL<sup>-1</sup> de Pb<sup>2+</sup> em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

**Cobre** – solução padrão estoque de 1000 µg mL<sup>-1</sup> de Cu<sup>2+</sup> em HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>.

#### **4.3.2 Preparo da dispersão do Nanotubo de Carbono (CNT)**

**CNT multi-walled** – foram pesados 1 mg de CNT de camadas múltiplas em eppendorf e dispersado em 1 mL de dimetilformamida (DMF), por 2h no ultrasson.

**CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>** – foram pesados 1 mg de CNT de camadas múltiplas e 0,2 mg nanoAu-SiO<sub>2</sub> e dispersado em 1 mL de dimetilformamida (DMF), por 2h no ultrasson.

#### 4.3.3 Limpeza do material

Inicialmente, toda a vidraria utilizada foi lavada com detergente, água corrente e água destilada. Esta vidraria foi, então, mergulhada em HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) por 24 horas e, posteriormente, lavada com água destilada para tirar o excesso do ácido e em seguida com água deionizada. O tratamento com HNO<sub>3</sub> foi realizado para evitar a contaminação da solução em contato com a vidraria, através da troca de íons metálicos possivelmente adsorvidos em sua superfície e que poderiam ser liberados para a solução por íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

#### 4.3.4 Limpeza padrão do eletrodo de carbono vítreo

O eletrodo de carbono vítreo passou por uma limpeza mecânica de polimento após ser deixado *overnight* numa solução de Ácido Nítrico 10% (v/v) para eliminar possíveis impurezas adsorvidas na superfície do eletrodo. O eletrodo foi polido com alumina (0,3 µm) e lavado com água deionizada. Após o procedimento de limpeza, realizou-se o teste por Voltametria Cíclica com solução padrão de ferricianeto de potássio (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) / ferrocianeto de potássio (K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>].3H<sub>2</sub>O) 1,0 x 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> em KCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, para verificar a área eletroativa dos eletrodos. Em seguida, os eletrodos foram utilizados nos estudos eletroquímicos na determinação dos metais, Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> em amostra padrão e amostra real.

### 4.4 Síntese de nanomateriais

Os nanomateriais surgiram como um motor importante da nanotecnologia e estas partículas apresentam fenômenos químicos e físicos ricos e propriedades fascinantes. Welch e Compton (2006) destacam quatro principais vantagens quanto ao uso de eletrodos modificados com nanopartículas aplicadas em eletroanálise: elevada área superficial efetiva, aumento do transporte de massa, atividade catalítica e controle sobre o microambiente. Assim a síntese de nanopartículas é bem difundida e pode ser realizado o controle de tamanhos, formas, composição e revestimentos específicos. A seguir, é apresentada a síntese de nanopartículas de ouro incorporadas em sílica e nanopartículas de sílica.

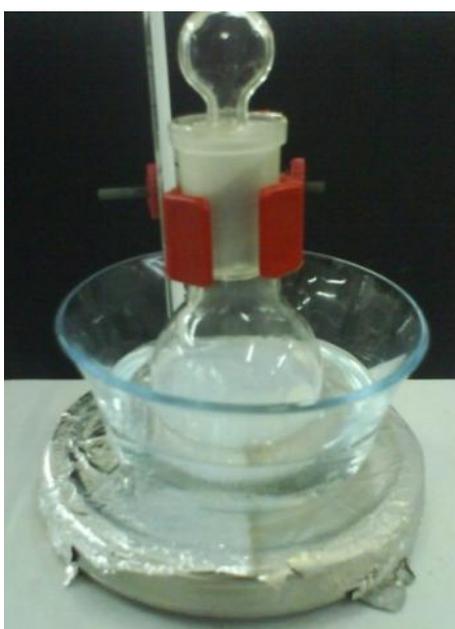
#### 4.4.1 Síntese de nanopartículas de ouro incorporadas em sílica (nanoAu - SiO<sub>2</sub>)

As nanopartículas de ouro incorporadas em sílica foram adquiridas do laboratório do Grupo de Catálise e Reatividade Química do Instituto de Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas (GCaR/IQB/UFAL), as quais, foram sintetizadas segundo Oliveira (2011). As nanopartículas de ouro incorporadas em sílica do tipo MCM-41 apresentam tamanho médio da ordem de 13 nm após calcinação a 550 °C.

#### 4.4.2 Síntese de nanopartículas de sílica (nano-SiO<sub>2</sub>)

As nanopartículas de sílica foram sintetizadas, segundo o procedimento descrito por Liang e seus colaboradores (2008). Em um balão de fundo redondo de 100 mL foram adicionados os seguintes reagentes: 3,6 mL de amônia 28%, a uma solução de 50 mL de etanol anidro. Depois 3,0 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) foram adicionados, a solução foi levada a agitação a uma velocidade constante de aproximadamente 300 rpm a 35°C. As nanopartículas de sílica foram lavadas com água até meio natural, depois o pH foi ajustado a 4,5 – 5,0 usando uma solução de HCl 0,01 mol L<sup>-1</sup>. O sistema deste procedimento está apresentado na **Figura 17**. O diâmetro das nanopartículas de sílica produzidas é de aproximadamente 100 nm.

**Figura 17 – Sistema de síntese de nanoSiO<sub>2</sub>.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

## 4.5 Modificação da superfície do eletrodo de carbono vítreo (GC)

### 4.5.1 Eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubo de carbono (GC/CNT)

Adicionou-se 10  $\mu\text{L}$  do CNT na superfície do eletrodo de carbono vítreo secando-o na estufa por 10 min a 70  $^{\circ}\text{C}$  a cada 1  $\mu\text{L}$  adicionado, em seguida o mesmo foi usado nas análises voltamétricas (**Figura 18**).

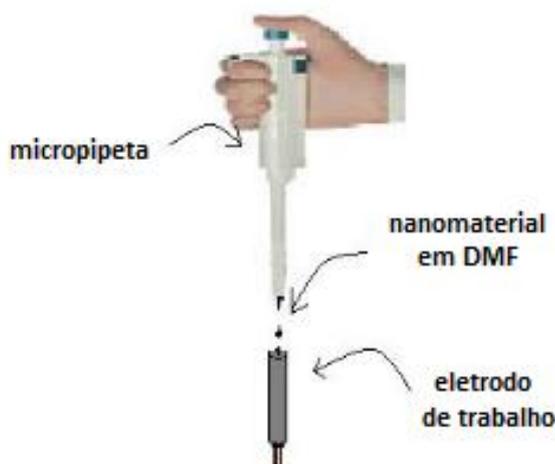
### 4.5.2 Eletrodo de carbono vítreo modificado com CNT+nanoAu-SiO<sub>2</sub> (CV/NTC/nanoAu-SiO<sub>2</sub>)

Adicionou-se 10  $\mu\text{L}$  do CNT+nanoAu-SiO<sub>2</sub> na superfície do eletrodo de carbono vítreo secando-o na estufa por 10 min a 70  $^{\circ}\text{C}$  a cada 1  $\mu\text{L}$  adicionado, em seguida o mesmo foi usado nas análises voltamétricas (**Figura 18**).

### 4.5.3 Eletrodo de carbono vítreo modificado com CNT+nanoSiO<sub>2</sub> (GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>)

Adicionou-se 5  $\mu\text{L}$  do CNT depois 5  $\mu\text{L}$  de nanoSiO<sub>2</sub> na superfície do eletrodo de carbono vítreo secando-o na estufa por 10 min a 70  $^{\circ}\text{C}$  a cada 1  $\mu\text{L}$  adicionado, em seguida o mesmo foi usado nas análises voltamétricas (**Figura 18**).

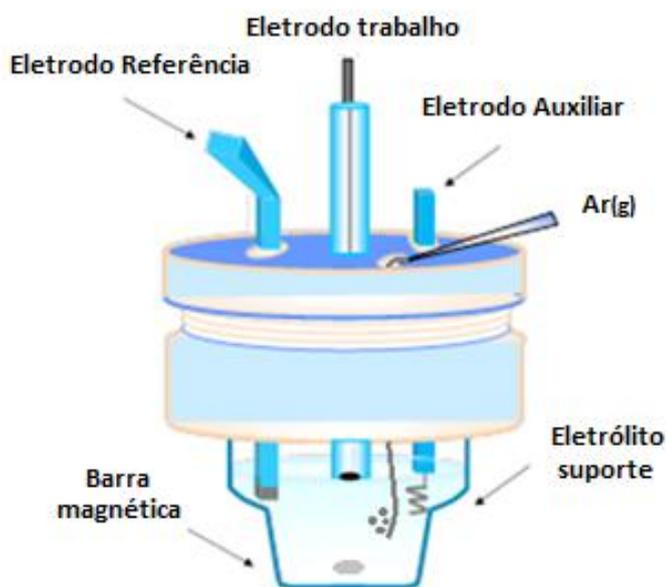
**Figura 18 – Esquema da modificação do eletrodo de carbono vítreo.**



## 4.6 Estudos eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos foram realizados utilizando o sistema de três eletrodos (eletrodos de trabalho, referência e auxiliar), **Figura 19**. De acordo com o procedimento experimental a ser realizado optou-se pelo eletrodo de carbono vítreo (BAS, diâmetro 3,0 mm) como eletrodo de trabalho. O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de prata/cloreto de prata  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$  ( $3 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaCl}$ ). Como eletrodo auxiliar utilizou-se o fio de platina.

**Figura 19 – Célula eletroquímica: sistema de três eletrodos.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

### 4.6.1 Técnicas eletroquímicas

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram Voltametria Cíclica (CV) e Voltametria de Pulso Diferencial (DPV).

#### 4.6.1.1 Voltametria cíclica (CV)

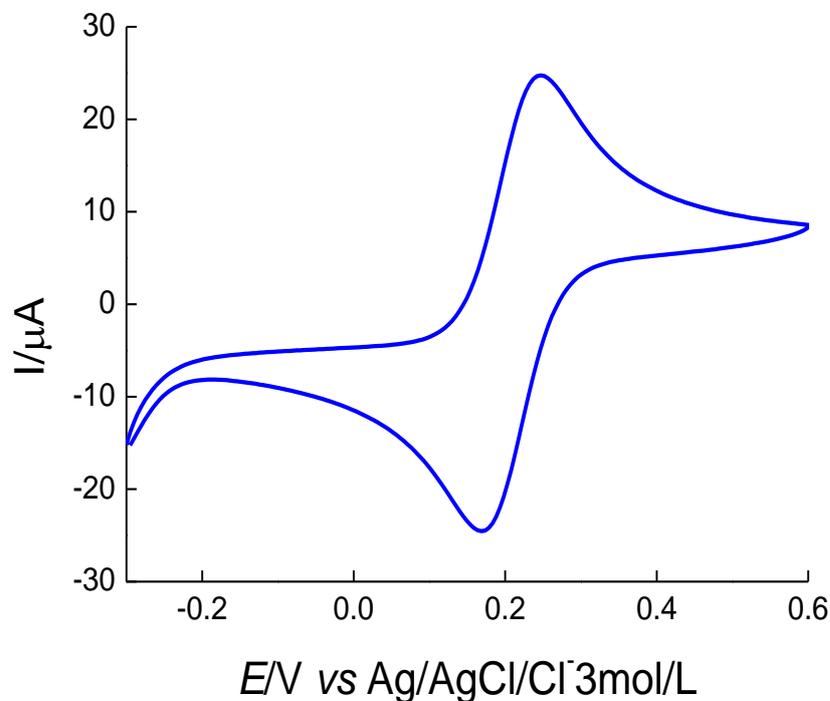
A CV para verificação da limpeza do eletrodo de carbono vítreo foi realizada na faixa de potencial de  $-0,3 \text{ V}$  a  $0,6 \text{ V}$  (região anódica) utilizando solução de ferricianeto de potássio ( $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ) / ferrocianeto de potássio ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )

$1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  e o valor padrão verificado para serem realizadas as análises de DPV foi de 73 mV (ver **Figura 20**), onde

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{73}{1} = 73 \text{ mV}$$

De acordo com os testes diagnósticos em mecanismos eletródicos para transferência eletrônica reversível.

**Figura 20 – Voltamograma cíclico do comportamento do eletrodo de carbono vítreo em  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] / \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  em KCl  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

#### 4.6.1.2 Voltametria de Pulso Diferencial (DPV)

A Voltametria de Pulso Diferencial foi utilizada para a determinação dos metais pela técnica AVS por dois métodos:

**Método 1 (comum):** formação do filme e determinação do metal realizadas em procedimentos distintos.

- **Formação do filme:** A deposição eletroquímica de mercúrio e bismuto no eletrodo de carbono vítreo e suas modificações foi realizada em célula eletroquímica com 10 mL de  $\text{HgSO}_4$   $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$  e  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$   $10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$  com um potencial de condicionamento de -1,0 V durante 300 s e -1,0 V durante 180 s, respectivamente, enquanto solução foi agitada e desaerada com argônio, após a etapa de pré-concentração o sistema foi abortado.

- **Determinação do metal:** a DPV foi realizada em célula eletroquímica com 10 mL de eletrólito suporte HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ , cujas adições das alíquotas do  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  variaram a concentração de 1 a 5 ppb com um potencial de deposição de -0,8 V durante 300 s, enquanto a solução foi agitada e desaerada com argônio. Após a etapa de pré-concentração a agitação e desaeração foram interrompidas, em seguida ao tempo de equilíbrio de 10 s a varredura foi realizada com uma faixa de potencial de -0,7 V a -0,3 V para o  $\text{Pb}^{2+}$  e -0,45 V a -0,15 V para o  $\text{Cu}^{2+}$  (região anódica) com amplitude de pulso de 50 mV, largura de pulso de 50 ms e salto de potencial de 4 mV.

**Método 2 (in line):** formação do filme e determinação do metal realizadas concomitantemente.

A DPV foi realizada em célula eletroquímica com 10 mL de eletrólito suporte HCl 0,1 mol  $\text{L}^{-1}$  contendo  $3,4 \times 10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$  de  $\text{Hg}^{2+}$  ou  $\text{Bi}^{3+}$   $10^{-6}$  mol  $\text{L}^{-1}$ , cujas adições das alíquotas do  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  variaram a concentração de 1 a 5 ppb com um potencial de deposição de -0,8 V durante 300 s para o  $\text{Hg}^{2+}$ , e -0,8 V durante 300 s para o  $\text{Bi}^{3+}$ , enquanto solução foi agitada e desaerada, após a etapa de pré-concentração a agitação e desaeração foram interrompidas, em seguida ao tempo de equilíbrio de 10 s a varredura foi realizada com uma faixa de potencial de -0,7 V a -0,3 V para o  $\text{Pb}^{2+}$  e -0,45 V a -0,15 V para o  $\text{Cu}^{2+}$  (região anódica) com amplitude de pulso de 50 mV, largura de pulso de 50 ms e salto de potencial de 4 mV.

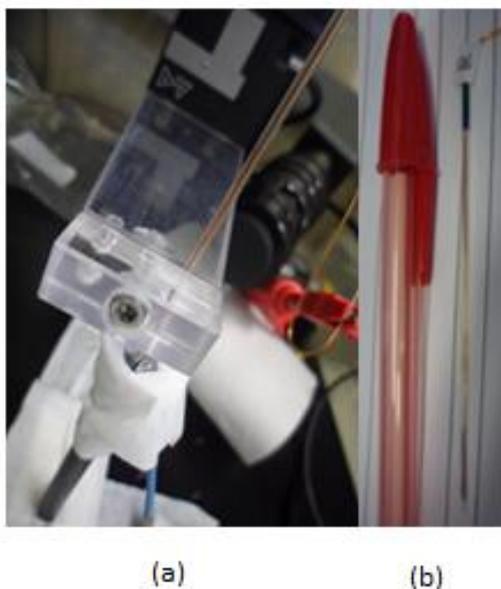
#### 4.7 Caracterização Morfológica da Superfície dos Eletrodos

A superfície eletródica foi caracterizada pela Microscopia Eletroquímica de Varredura realizando o estudo de eletroatividade.

#### 4.7.1 Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)

Os estudos de mapeamento da superfície dos eletrodos foram realizados utilizando o sistema de dois eletrodos (eletrodos de trabalho e referência), conforme a **Figura 21(a)**. De acordo com o procedimento experimental a ser realizado optou-se pelo ultramicroeletrodo de platina (diâmetro 10  $\mu\text{m}$ ) como eletrodo de trabalho (**Figura 21 (b)**) e o eletrodo helicoidal de platina (eletrodo de referência + contraeletrodo).

**Figura 21 – (a) célula eletroquímica de sistema de dois eletrodos; (b) ultramicroeletrodo (UME) de 10  $\mu\text{m}$ .**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

##### 4.7.1.1 Voltametria cíclica (CV)

A CV para verificação da limpeza do ultramicroeletrodo de platina foi realizada na faixa de potencial de -0,2 V a 0,6 V (região anódica) a 100  $\text{mV s}^{-1}$  em 10 ciclos utilizando solução de ferrocianeto de potássio ( $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) 5 mM em KCl 0,1 M.

##### 4.7.1.2 Array Scan

A varredura foi realizada no método comb com distância em x de 1000  $\mu\text{m}$  com incremento de 10  $\mu\text{m}$  e com distância em y de 1000  $\mu\text{m}$  com incremento de 10  $\mu\text{m}$  e waiting time de 100 ms.

## 4.8 Aquisição e tratamento de dados

Os dados voltamétricos foram obtidos através do programa GPES e NOVA. E para o mapeamento das superfícies eletródicas por SECM, os dados foram obtidos pelo SECM.Net. Estes dados foram processados com o próprio programa do aparelho e também por programas comerciais que operam dentro do ambiente Windows, como o Origin versão 6.0.

## 4.9 Parâmetros Analíticos

Para análise do procedimento foram avaliados os seguintes parâmetros: linearidade ( $r$ ), limite de quantificação (LQ), limite de detecção (LD) e precisão para determinação dos metais Cu e Pb.

### 4.9.1 Linearidade ( $r$ )

É a capacidade de um método analítico de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, em uma dada faixa de concentração (INMETRO, 2007). O teste foi realizado a partir de três curvas autênticas, construídas pelas adições de: 1 ppb, 2 ppb, 3 ppb, 4 ppb e 5 ppb de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ .

### 4.9.2 Precisão

Precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. A precisão costuma ser expressa como repetibilidade, precisão intermediária ou reprodutibilidade. A repetibilidade constitui a precisão estudada no mesmo laboratório, em pequeno intervalo de tempo (mesmo dia, procedimento de medição, analista e equipamento). A precisão intermediária é expressa pela variação entre resultados obtidos em dias diferentes pelo mesmo laboratório. A reprodutibilidade é estudada entre diferentes laboratórios, em diversas localidades do mundo, utilizando o mesmo conjunto de amostras (BARROS, 2002; INMETRO, 2007). A precisão do método proposto foi feita através da repetibilidade. A precisão do método proposto foi feita através da repetibilidade. Para avaliar a repetibilidade do método foram feitas três determinações consecutivas, das amostras padrões.

#### 4.9.3 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. Limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas. O limite de detecção (**equação 9**) e limite de quantificação (**equação 10**), para os elementos em estudo foram calculados considerando-se:

$$LD = \frac{3 \times s}{b} \quad \text{equação (9)}$$

$$LQ = \frac{10 \times s}{b} \quad \text{equação (10)}$$

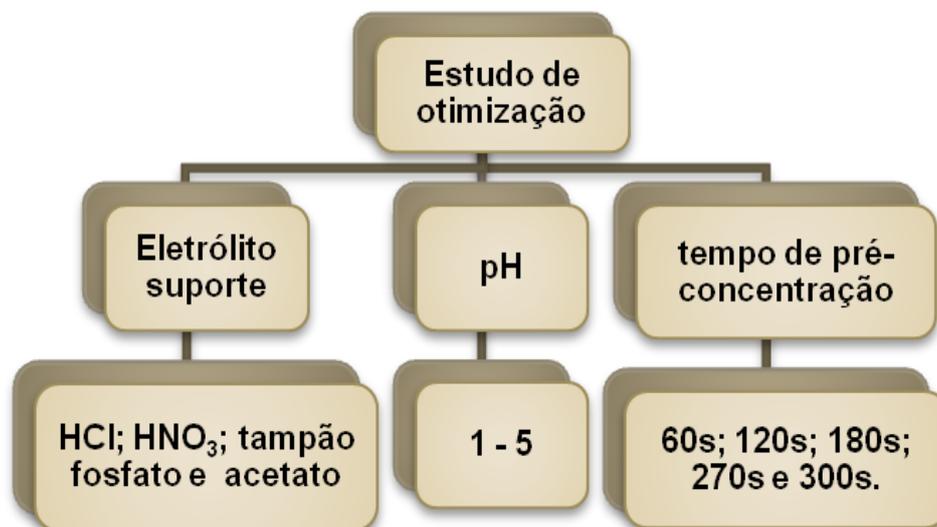
Onde “b” é a inclinação da curva de calibração, “s” corresponde ao desvio padrão calculado a partir de dez leituras do branco da amostra. Os números 3 e 10 correspondem a um valor estatístico eleito de acordo com o nível de confiabilidade de 99,7% (BARROS, 2002; INMETRO, 2007).

#### 4.10 Otimização do sistema eletroanalítico

Um estudo de otimização dos parâmetros experimentais, para se obter as melhores condições do sistema eletroanalítico foi realizado, pois vários parâmetros afetam o desempenho do eletrodo quando se utiliza a Voltametria de Redissolução. Aqueles considerados os mais importantes foram analisados e otimizados visando obter as melhores condições para a determinação do íon metálico Pb (II), utilizando o eletrodo modificado com nanopartículas de ouro.

Os parâmetros em estudo são o eletrólito suporte, o pH do meio e o tempo de pré-concentração do analito, com a seguinte esquematização (**Figura 22**).

Figura 22 – Esquema do procedimento no estudo de otimização.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

#### 4.11 Estudo de interferentes

Visando verificar qual a influência de outros íons metálicos sob os íons cobre e chumbo na resposta voltamétrica do eletrodo com nanopartículas de ouro, algumas espécies, tais como, ferro, zinco, cobre, cálcio, sódio, sulfato e carbonato foram avaliadas em diferentes níveis de concentração, que para ferro, zinco e cobre, foram avaliados em concentração 10 vezes maior que o analito, para cálcio e sódio em valor de 100 vezes e para sulfato e carbonato 1000 vezes, na solução de pré-concentração.

#### 4.12 Análise com amostra e teste de recuperação

O método desenvolvido foi aplicado na determinação de íons cobre em amostra de água potável, seguido do teste de recuperação para validação como um método alternativo. A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras fortificadas com quantidades conhecidas do mesmo e o resultado expresso em porcentagem, de acordo com a **equação 11**:

$$\text{recuperação (\%)} = \frac{(\text{concentração da amostra + padrão})}{(\text{concentração da amostra})} \times 100 \quad \text{Equação (11)}$$

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A determinação das espécies metálicas em nível traço por voltametria de redissolução é uma área ativa de pesquisa. O principal objetivo da maior parte das pesquisas é usar instrumentação existente e desenvolver metodologias para a análise ambiental. No presente trabalho, um estudo por DPASV em análise de  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , com eletrodo de GC e modificações em sua superfície, em meio fortemente ácido HCl foi realizado e identificada a melhor modificação da superfície eletródica. E como os problemas em análises eletroanalíticas residem na natureza do eletrodo de trabalho, esses foram estudados e um estudo da eletroatividade foi realizado para algumas modificações através da caracterização da superfície dos eletrodos por SECM.

### 5.1 Caracterização Morfológica da Superfície dos Eletrodos

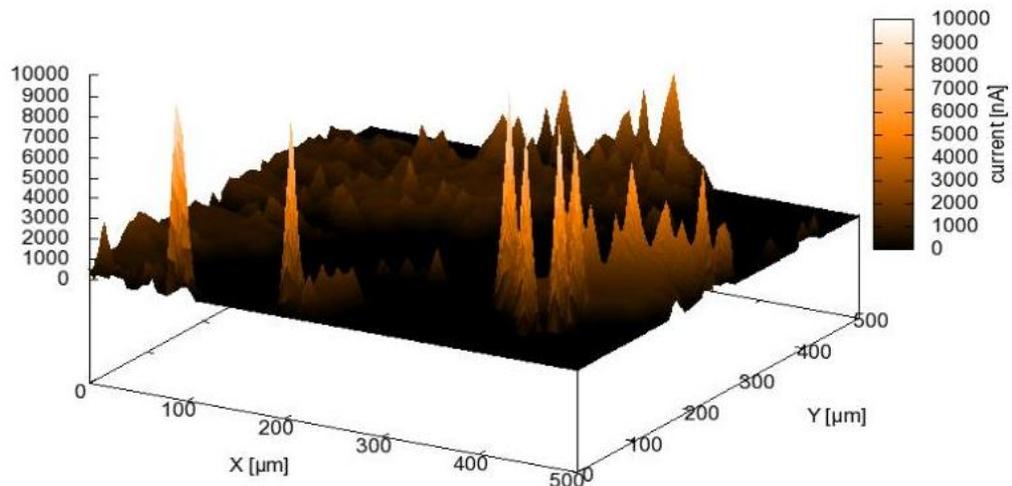
A obtenção de informações sobre a superfície dos eletrodos em estudo é de grande interesse, uma vez que a eletroquímica é baseada em processos de superfície. E a aplicação da SECM é importante pela obtenção de imagens que contêm informações sobre a atividade eletroquímica do material, já que esta estuda as propriedades químicas, eletroquímicas, cinéticas e topográficas das interfaces (FREITAS, 2007; LIMA, 2009).

#### 5.1.2 Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM)

A análise morfológica da superfície eletródica dos eletrodos modificados com os nanomateriais, CNT e CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> mostrou que esses substratos têm boa eletroatividade com grande extensão na superfície dos eletrodos como pode ser observado nas **Figuras 23 e 26**, quando é realizada eletrodeposição do metal Hg e Bi, esta eletroatividade apresenta alta corrente, mas não se estende a toda superfície eletródica, no caso da modificação com CNT, ver **Figuras 24 e 25**.

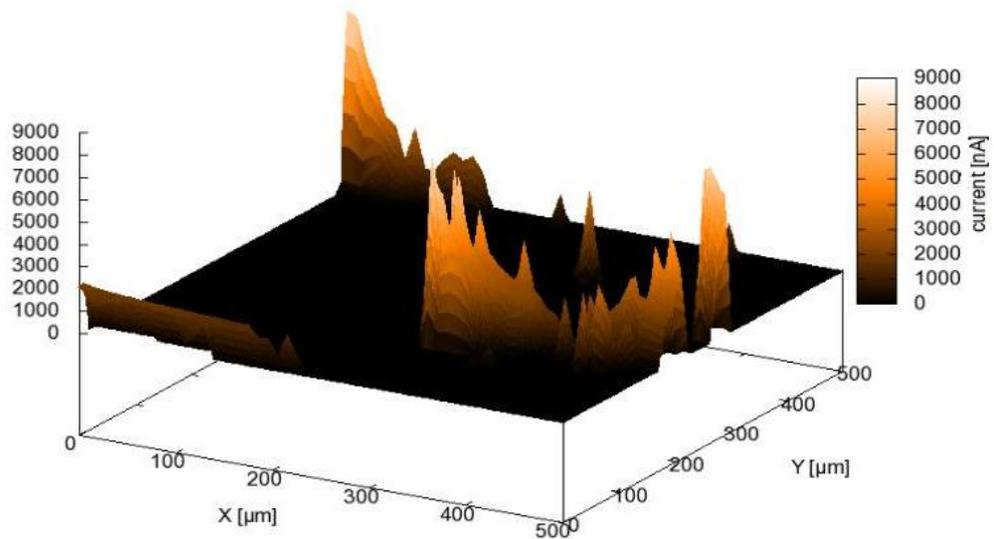
Por isso, explica-se o desempenho eletroativo dos nanomateriais e dos filmes depositados ao carbono vítreo, embora toda superfície do eletrodo não seja eletroativa com os filmes ainda assim a alta corrente mostra bons resultados.

**Figura 23 – Análise de microscopia eletroquímica de varredura da superfície do eletrodo GC/CNT.**



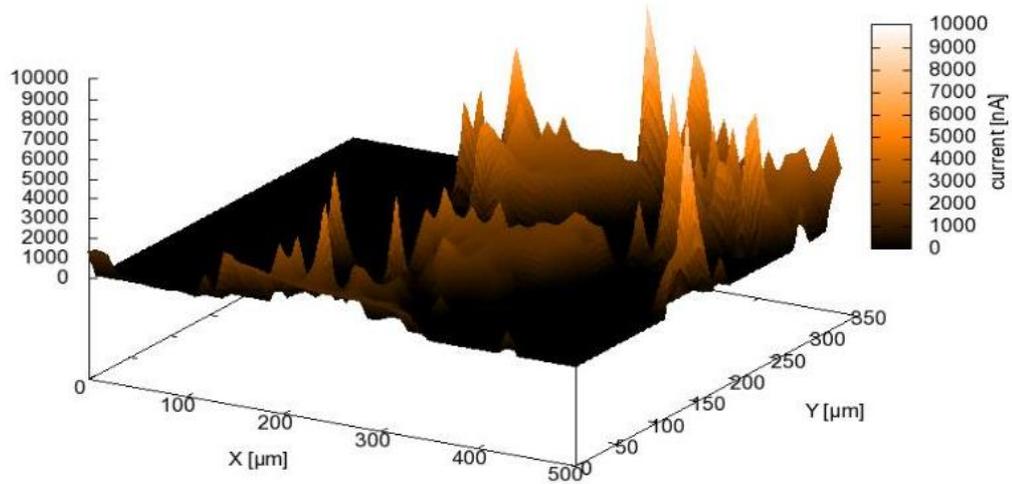
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Figura 24 – Análise de microscopia eletroquímica de varredura da superfície do eletrodo GC/CNT/Bi.**



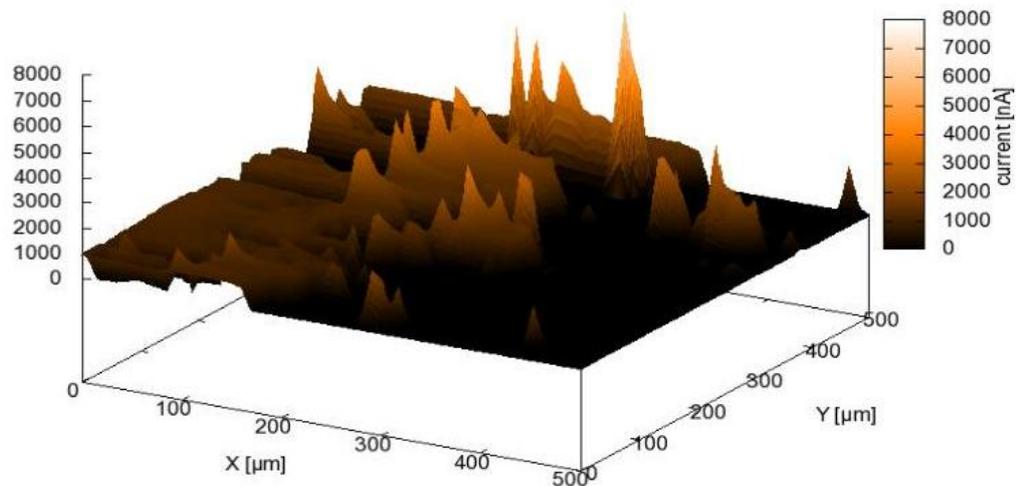
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Figura 25 – Análise de microscopia eletroquímica de varredura da superfície do eletrodo GC/CNT/Hg.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Figura 26 – Análise de microscopia eletroquímica de varredura da superfície do eletrodo GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

## 5.2 Estudos Eletroquímicos

O estudo eletroquímico de carbono vítreo e dos nanomateriais: nanotubo de carbono (CNT), nanopartículas de ouro (nanoAu) e nanopartículas de sílica (nanoSiO<sub>2</sub>), e dos filmes metálicos de mercúrio (Hg<sup>2+</sup>) e bismuto (Bi<sup>3+</sup>), na determinação das espécies metálicas traço, cobre (Cu<sup>2+</sup>) e chumbo (Pb<sup>2+</sup>) foi

realizado pela técnica de Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial (DPASV) por dois métodos: método comum e método *in line*.

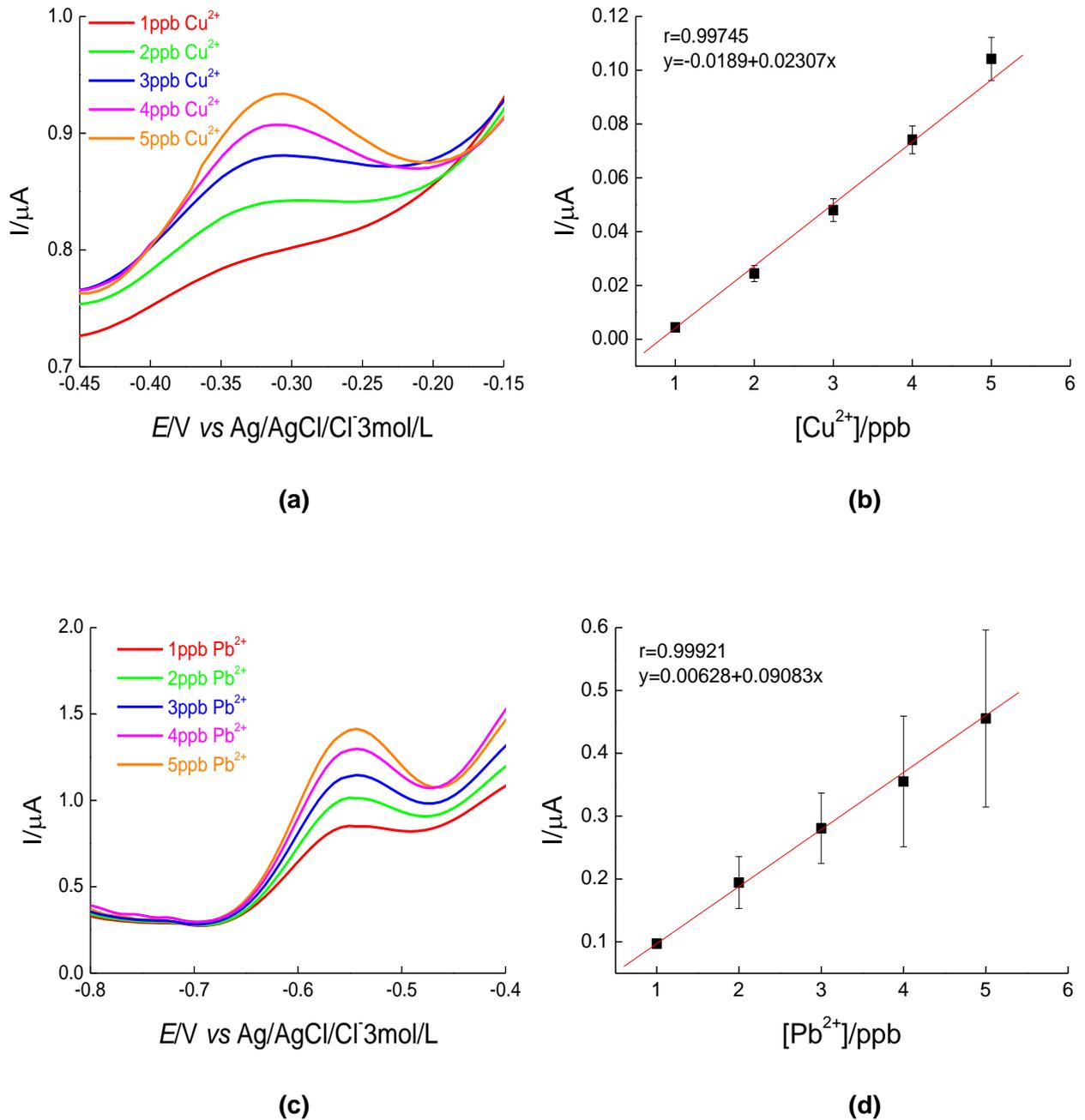
#### 5.2.1 Voltamogramas de Pulso Diferencial e Curvas de Calibração Analítica do $\text{Cu}^{2+}$ e $\text{Pb}^{2+}$ pelo Método Comum e Método *in line*.

O eletrodo de carbono vítreo (GC) foi utilizado nesse estudo por ser um ótimo eletrodo inerte devido a sua estabilidade térmica, alta resistência a ataques químicos (meios básicos a extremamente ácidos), por possuir poros de pequenas dimensões e se caracterizar como um material praticamente impermeável a gases e líquidos, e o pré-tratamento por polimento mecânico e eletroquímico melhora a performance eletroquímica deste eletrodo (NOSSOL, 2009).

##### 5.2.1.1 Eletrodo de Carbono Vítreo (GC).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície eletródica de carbono vítreo mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 27 (b) e (d)**, com boa linearidade, de acordo com a correlação dos pontos de 0,9974 para  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,9992 para  $\text{Pb}^{2+}$ . O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou um  $E_{p_a}$  para  $\text{Cu}^{2+}$  em aproximadamente -0,327 V e para  $\text{Pb}^{2+}$  em aproximadamente -0,551 V, como observado no voltamograma da **Figura 27 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, deste modo foram determinados LD e LQ para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , os quais estão apresentados na **Tabela 3**. O estudo foi realizado em triplicata e pode ser observado melhor repetibilidade do método neste eletrodo para  $\text{Cu}^{2+}$  do que para o  $\text{Pb}^{2+}$ , segundo o desvio padrão nos valores de corrente, sendo maior para as respostas do íon  $\text{Pb}^{2+}$ , de acordo com a **Figura 27 (b) e (d)**.

Figura 27 – Análise por DPASV em GC (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ : LD=0,3896 ppb e LQ=1,2987 ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ : LD=0,6608 ppb e LQ=2,2026 ppb.



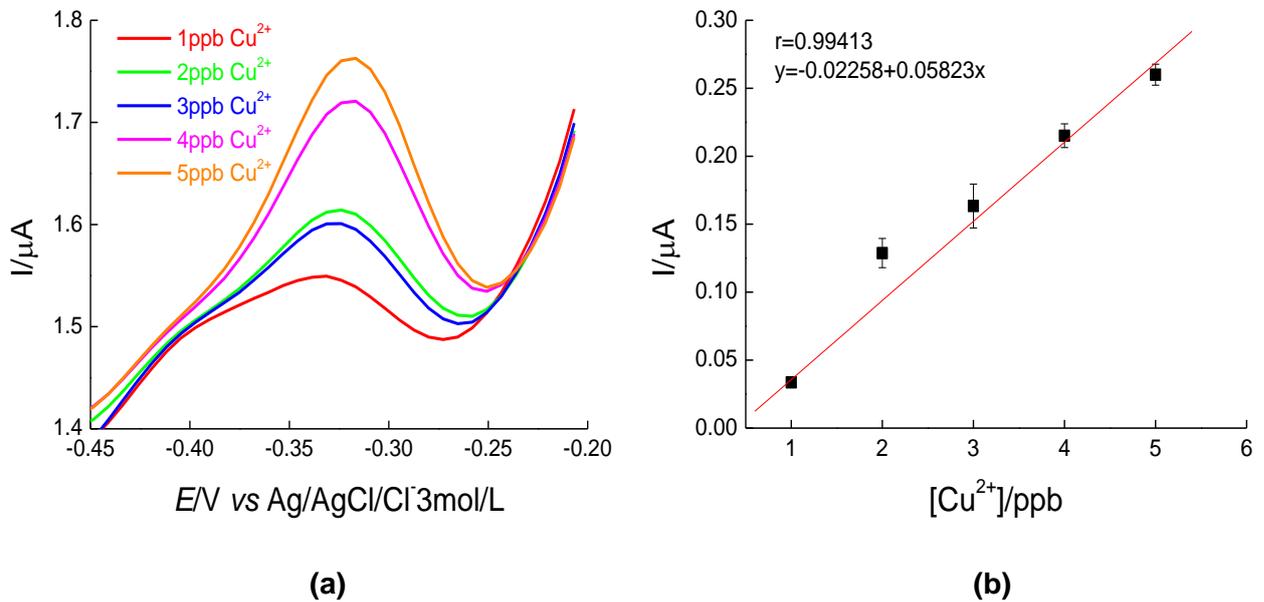
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

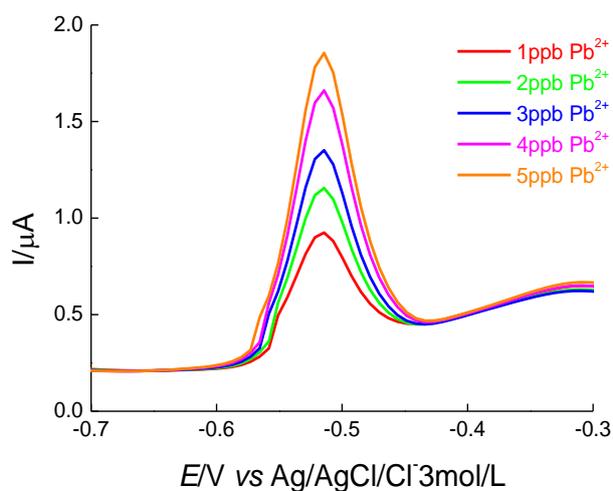
#### 5.2.1.2 Eletrodo de Carbono Vítreo com Filme de Mercúrio (GC/Hg).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com a

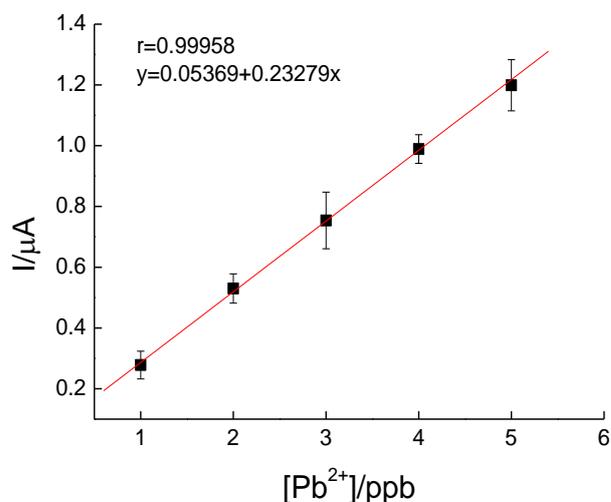
eletrodeposição de Hg mostrou sinal redox,  $I_{pa}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 28 (b) e (d)** com uma correlação adequada entre os pontos, sendo  $r = 0,9941$  para  $Cu^{2+}$  e  $r = 0,9996$  para  $Pb^{2+}$ . O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou para  $Cu^{2+}$  uma onda alargada em  $E_{pa}$  aproximadamente  $-0,317$  V e para  $Pb^{2+}$  um  $E_{pa}$  em aproximadamente  $-0,514$  V como observado no voltamograma da **Figura 28 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, obtendo-se LD e LQ para  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , os quais estão descritos na **Tabela 3**. O estudo realizado em triplicata mostra repetibilidade similar do método para  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$  neste eletrodo, com desvio padrão pequeno nos valores de corrente, ver a **Figura 28 (b) e (d)**.

**Figura 28 – Análise por DPASV em GC/Hg (a) Voltamograma para  $Cu^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $Cu^{2+}$ : LD=0,5155 ppb e LQ=1,7182 ppb; (c) Voltamograma para  $Pb^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $Pb^{2+}$ : LD=0,3866 ppb e LQ=1,2887 ppb.**





(c)



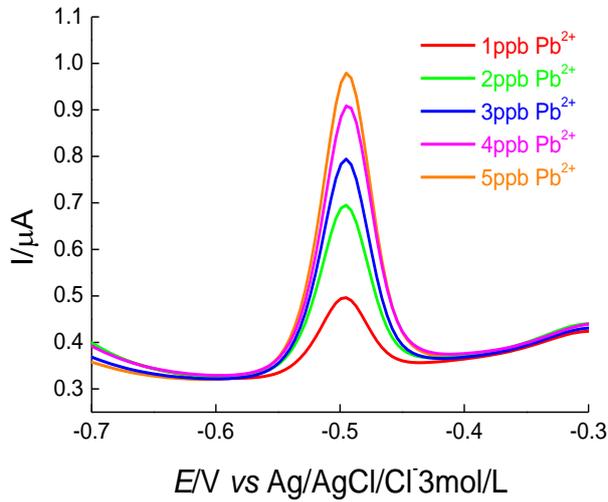
(d)

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

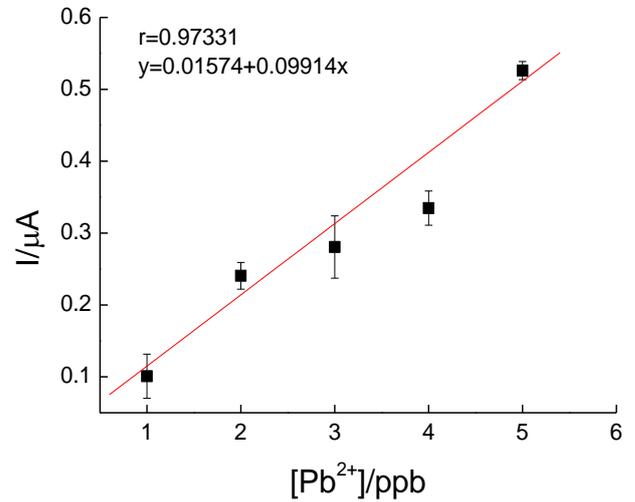
### 5.2.1.3 Eletrodo de Carbono Vítreo com Filme de Mercúrio pelo Método *In Line* (GC/Hg *in line*).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial pelo método *in line* para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com a eletrodeposição de Hg mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 29 (b) e (d)**. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou um  $E_{p_a}$  para  $\text{Cu}^{2+}$  em aproximadamente  $-0,256$  V e para  $\text{Pb}^{2+}$  em aproximadamente  $-0,495$  V como observado no voltamograma da **Figura 29 (a) e (c)**. Foram determinados 10 brancos, e calculado os valores de LD e LQ, os quais estão apresentados na **Tabela 3** para os dois metais. O estudo foi realizado em triplicata e foi observado melhor repetibilidade do método neste eletrodo para  $\text{Cu}^{2+}$  do que para o  $\text{Pb}^{2+}$ , segundo o desvio padrão nos valores de corrente, de acordo com a **Figura 29 (b) e (d)**, sendo maior para as respostas do íon  $\text{Pb}^{2+}$ , este que não apresenta linearidade adequada como pode ser visto pela correlação dos pontos correspondente a 0,9733, por outro lado, a resposta para  $\text{Cu}^{2+}$  é linear com  $r=0,9977$ .

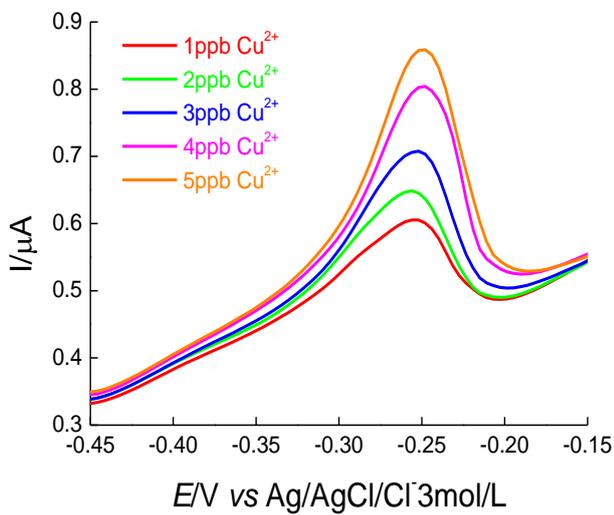
Figura 29 – Análise por DPASV *in line* em GC/Hg (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ : LD=0,6923 ppb e LQ=2,3077 ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ : LD=0,3026 ppb e LQ=1,0087 ppb.



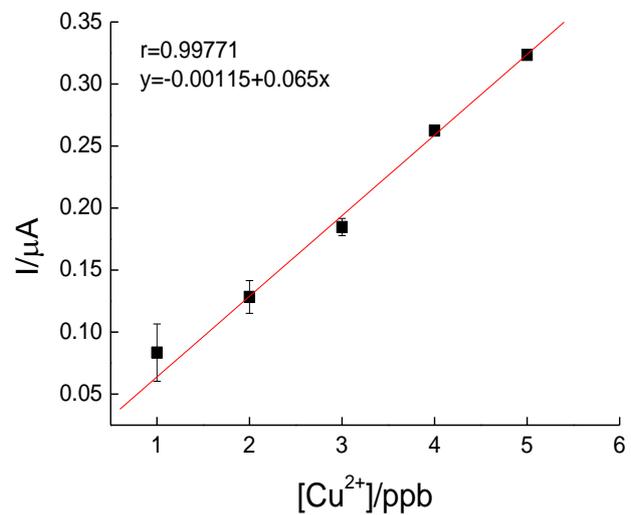
(a)



(b)



(c)



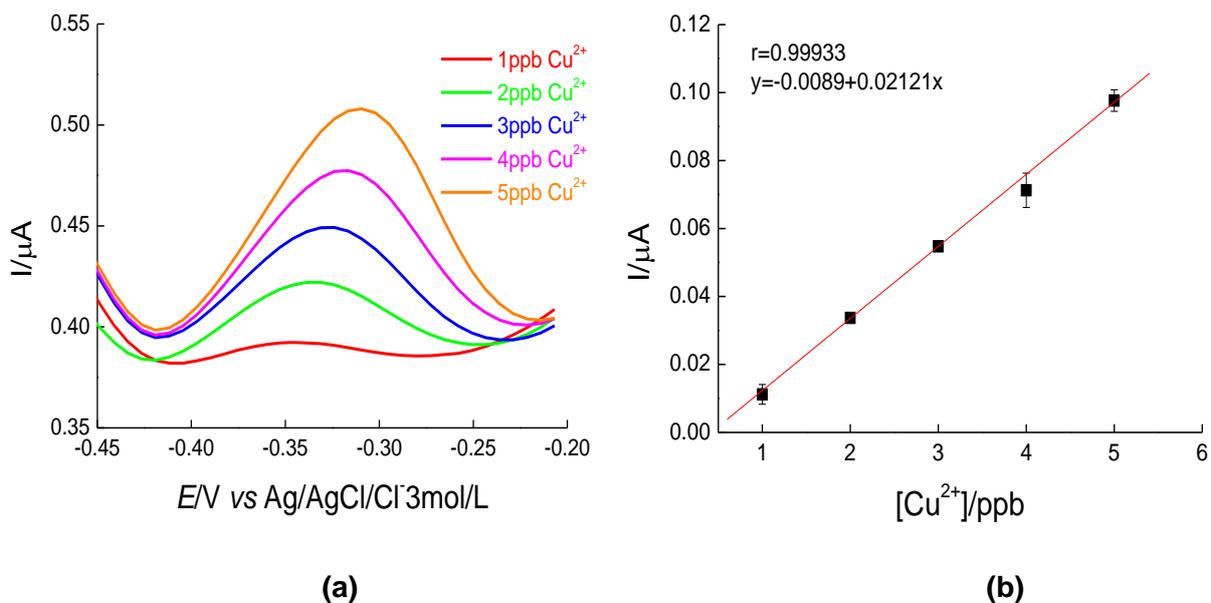
(d)

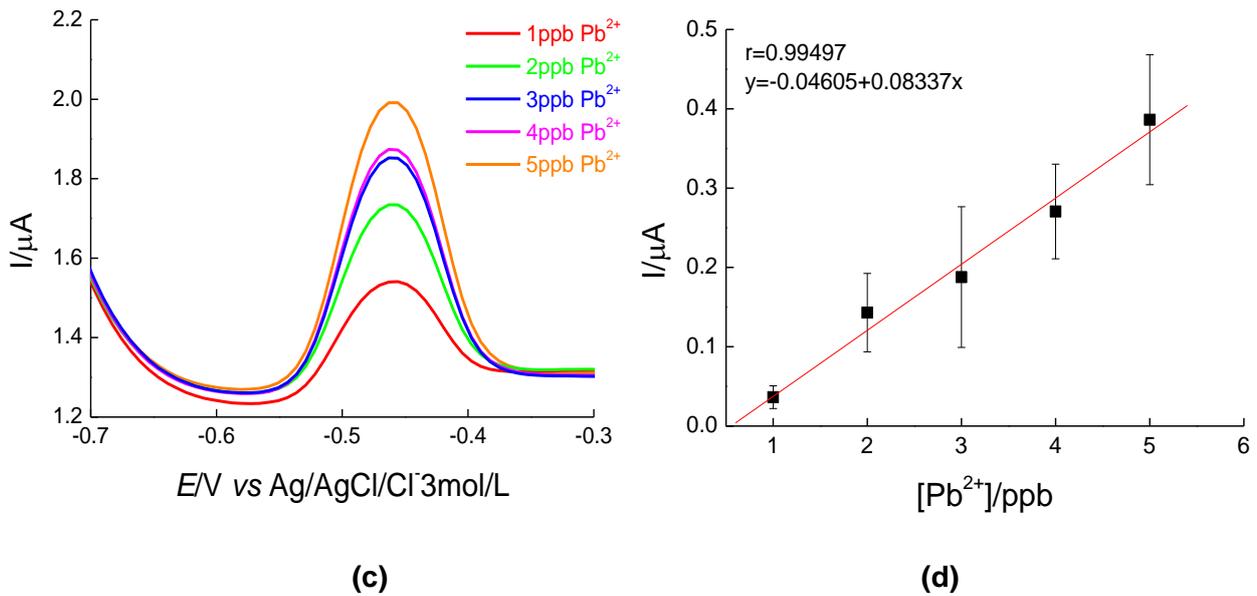
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

#### 5.2.1.4 Eletrodo de Carbono Vítreo com Filme de Bismuto (GC/Bi).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície eletrodica de carbono vítreo modificada com a eletrodeposição de Bi mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 30 (b) e (d)**, a qual é linear com uma correlação dos pontos de 0,9993 para  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,9949 para  $\text{Pb}^{2+}$ . O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou uma onda alargada e discreta para  $\text{Cu}^{2+}$  em  $E_{p_a}$  aproximadamente -0,324 V e para  $\text{Pb}^{2+}$  em aproximadamente -0,463 V como observado no voltamograma da **Figura 30 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, deste modo foram determinados LD e LQ para ambos os metais (**Tabela 3**). O estudo foi realizado em triplicata e observado uma boa repetibilidade do método, para  $\text{Cu}^{2+}$ , mas não para  $\text{Pb}^{2+}$  com desvio padrão alto para os valores de corrente.

**Figura 30 – Análise por DPASV em GC/Bi (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ : LD=0,4243 ppb e LQ=1,4144 ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ : LD=0,3597 ppb e LQ=1,1990 ppb.**



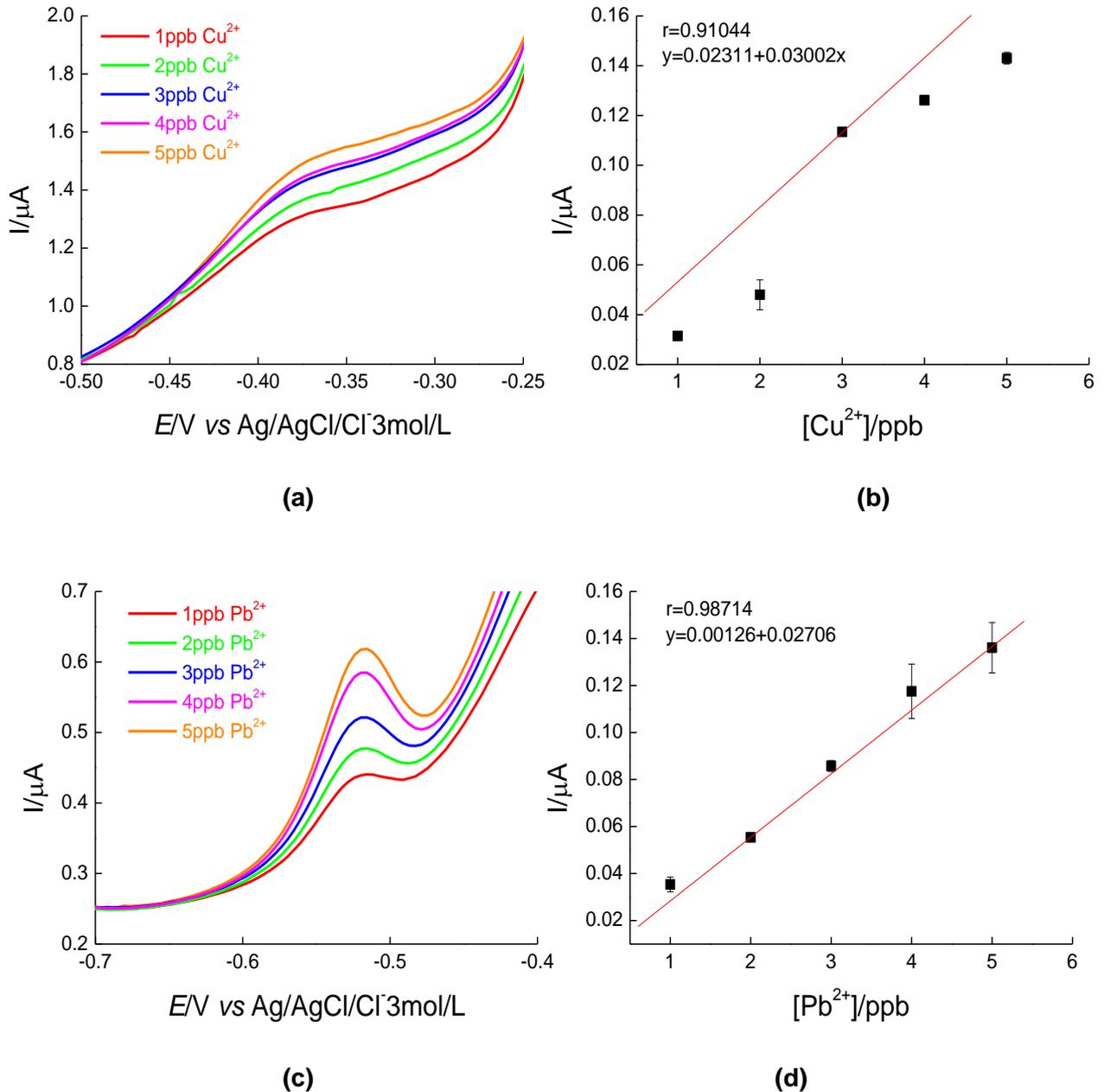


Fonte: Autor desta dissertação, 2012

#### 5.2.1.5 Eletrodo de Carbono Vítreo com Filme de Bismuto pelo Método *In Line* (GC/Bi *in line*).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial pelo método *in line* para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com a eletrodeposição de Bi mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 31 (b) e (d)**. Neste eletrodo, o  $\text{Cu}^{2+}$  não apresenta bom resultado na correlação entre os pontos com  $r = 0,9104$ , além do sinal de redissolução mostrar uma onda consideravelmente alargada e discreta em  $E_{p_a}$  aproximadamente  $-0,376$  V. Por outro lado, o  $\text{Pb}^{2+}$  mostra melhor linearidade com  $r = 0,9871$  e sinal de corrente com onda bem definida em aproximadamente  $-0,524$  V, ver **Figura 31**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, determinando assim os valores de LD e LQ, os quais estão na **Tabela 3**, obtendo para cobre os valores mais altos entre os eletrodos de carbono vítreo. Embora os resultados para o íon cobre não tenham obtido sucesso, como discutido anteriormente, este apresenta uma boa repetibilidade com desvio padrão baixo nos valores de corrente, uma vez que o estudo foi realizado em triplicata, o que também pode ser relatado para  $\text{Pb}^{2+}$ , embora em concentrações 4ppb e 5ppb tenham aumento no desvio padrão, ver **Figura 31(b) e (d)**.

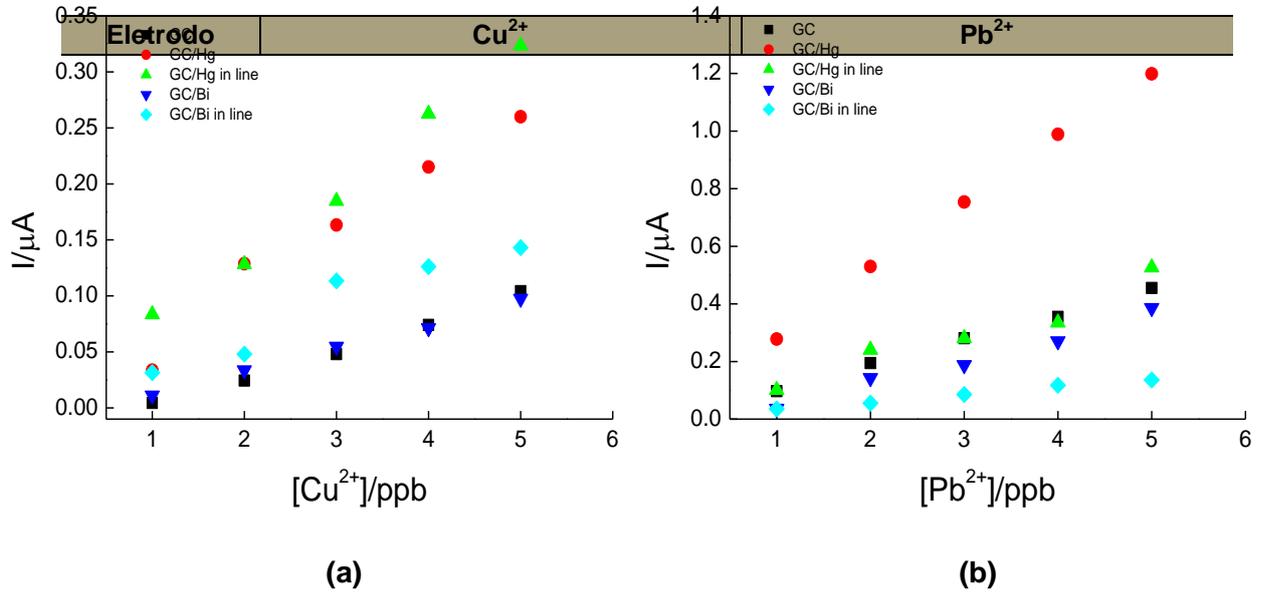
Figura 31 – Análise por DPASV *in line* em GC/Bi (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ : LD=2,0000 ppb e LQ=6,6666 ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ : LD=0,3769 ppb e LQ=1,2565 ppb.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

As análises voltamétricas para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV dos eletrodos GC, GC/Hg, GC/Hg *in line*, GC/Bi, GC/Bi *in line* apresentaram comportamento distinto entre si, resultado da mudança da área eletroativa da superfície do eletrodo, como pode ser observado na **Figura 32**. Além dos eletrodos apresentarem desempenho distinto na determinação das espécies.

**Figura 32 – Gráfico comparativo das curvas de calibração analítica dos eletrodos GC, GC/Hg, GC/Hg *in line*, GC/Bi, GC/Bi *in line* para análise de (a)  $\text{Cu}^{2+}$  e (b)  $\text{Pb}^{2+}$ .**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

De acordo com a **Tabela 3**, para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ , o eletrodo GC/Bi mostra a melhor linearidade, segundo o coeficiente de correlação linear, boa sensibilidade, embora tenha a menor inclinação de reta (ver **Figura 32**), LD e LQ comparável aos eletrodos de valor inferior, além de apresentar a melhor repetibilidade, como visto na **Figura 30(b)**.

Para  $\text{Pb}^{2+}$ , o eletrodo GC/Hg mostra a melhor linearidade, segundo o coeficiente de correlação linear, boa sensibilidade com a melhor inclinação de reta (ver **Figura 32**), e LD, LQ comparáveis aos eletrodos de valor inferior, além de apresentar a melhor repetibilidade, como visto na **Figura 30(d)**. As análises pelo método *in line* diminui a correlação entre os pontos ao observar o coeficiente  $r$ .

	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	a	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	a
GC	0,3896	1,2987	0,9974	0,0231	0,6608	2,2026	0,9992	0,0908
GC/Hg	0,5155	1,7182	0,9941	0,0582	0,3866	1,2887	0,9996	0,2328
GC/Hg <i>in line</i>	0,6923	2,3077	0,9977	0,0650	0,3026	1,0087	0,9733	0,0991
GC/Bi	0,4243	1,4144	0,9993	0,0212	0,3597	1,1990	0,9949	0,0834
GC/Bi <i>in line</i>	2,0000	6,6666	0,9104	0,0300	0,3769	1,2565	0,9871	0,0271

**Tabela 3 – Figuras de mérito dos eletrodos GC, GC/Hg, GC/Hg *in line*, GC/Bi, GC/Bi *in line* para análise de Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>.**

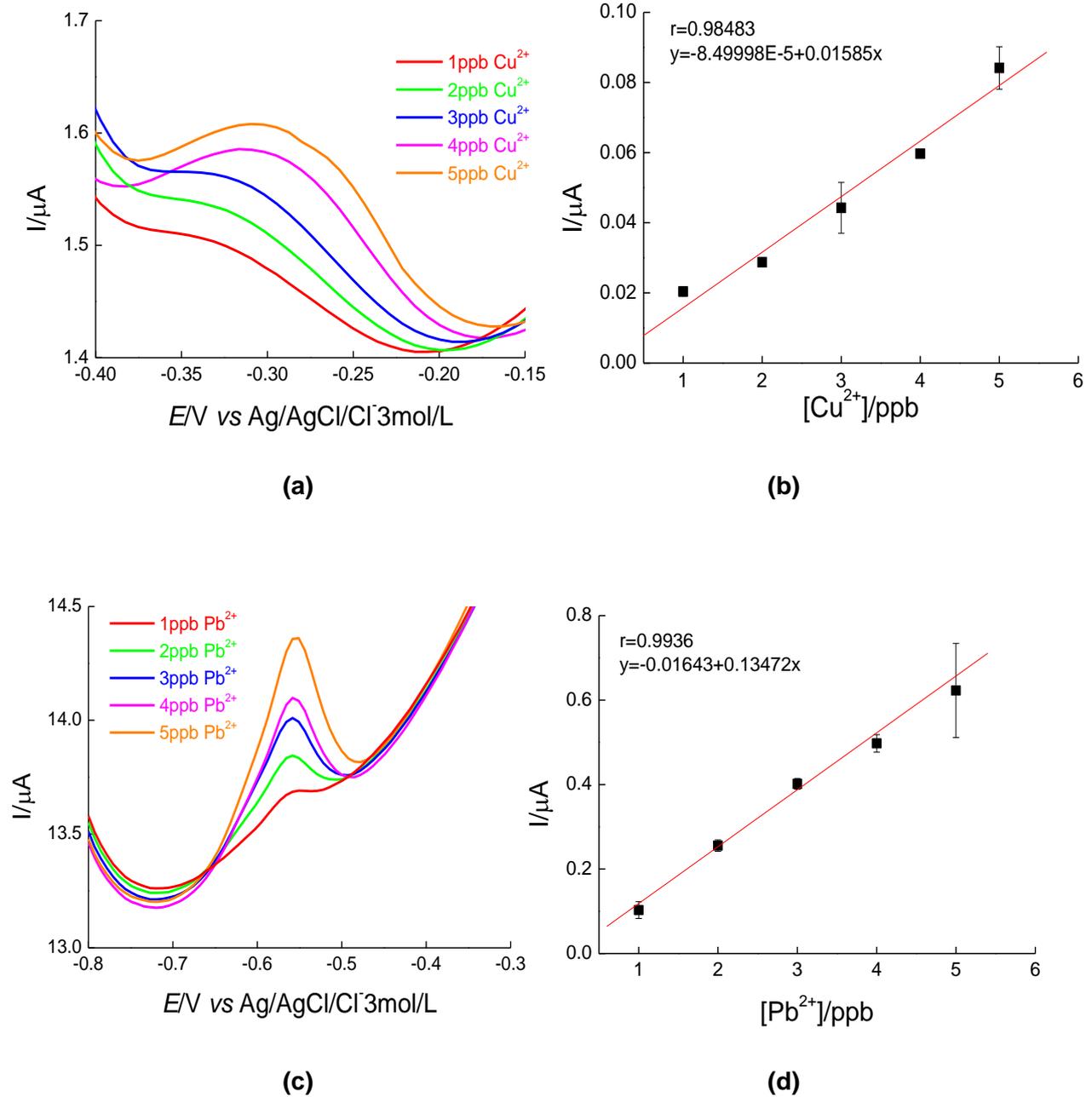
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

#### 5.2.1.6 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono (GC/CNT).

O CNT foi utilizado neste trabalho por possuir tamanho extremamente reduzido, alta condutividade, alta resistência mecânica e elasticidade, por isso se caracteriza como material fundamental na construção de eletrodos.

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 33 (b) e (d)**, e resposta linear da curva, segundo o coeficiente de correlação entre os pontos, sendo para Cu<sup>2+</sup>, 0,9848 e para Pb<sup>2+</sup> 0,9936. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou uma onda significativamente alargada para Cu<sup>2+</sup> em  $E_{p_a}$  aproximadamente -0,280 V e para Pb<sup>2+</sup> uma onda estreita e definida em aproximadamente -0,595 V como observado no voltamograma da **Figura 33 (a) e (c)**. Através da voltametria feita com varredura de 10 brancos, determinou-se LD e LQ para as duas espécies (**Tabela 4**). O estudo realizado em triplicata mostra repetibilidade similar do método para Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> neste eletrodo, com desvio padrão pequeno nos valores de corrente, mas com discrepância de valor em 5ppb para Pb<sup>2+</sup>, provavelmente pela mudança da área eletroativa do eletrodo, ver a **Figura 33 (b) e (d)**.

**Figura 33 – Análise por DPASV em GC/CNT (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,3797$  ppb e  $\text{LQ}=1,2658$  ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,4454$  ppb e  $\text{LQ}=1,4848$  ppb.**

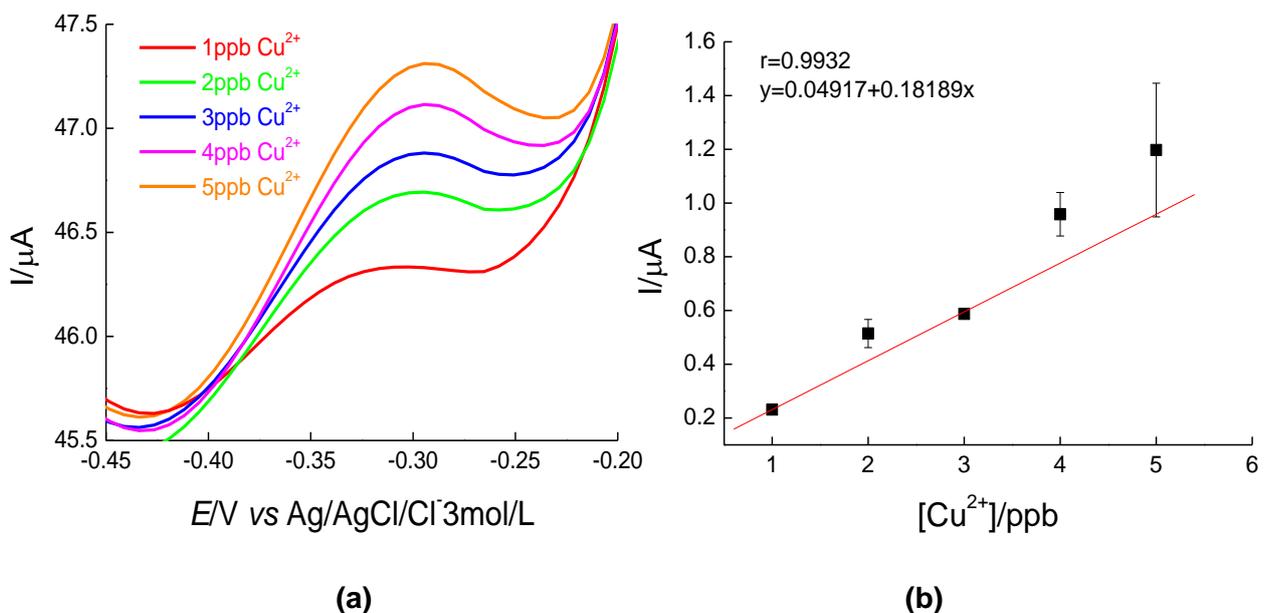


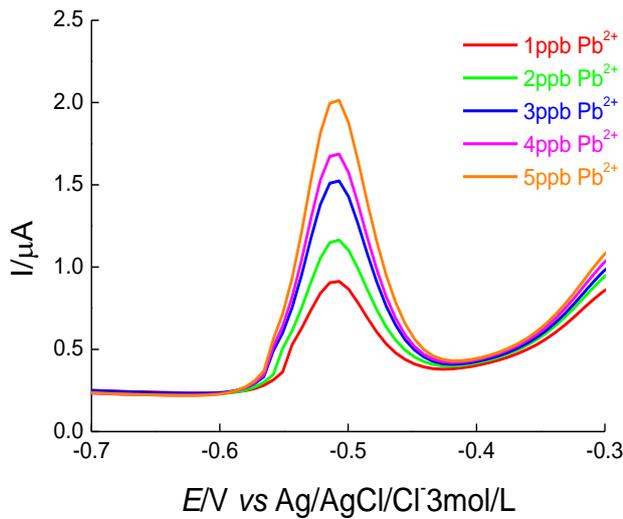
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

### 5.2.1.7 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Filme de Mercúrio (GC/CNT/Hg).

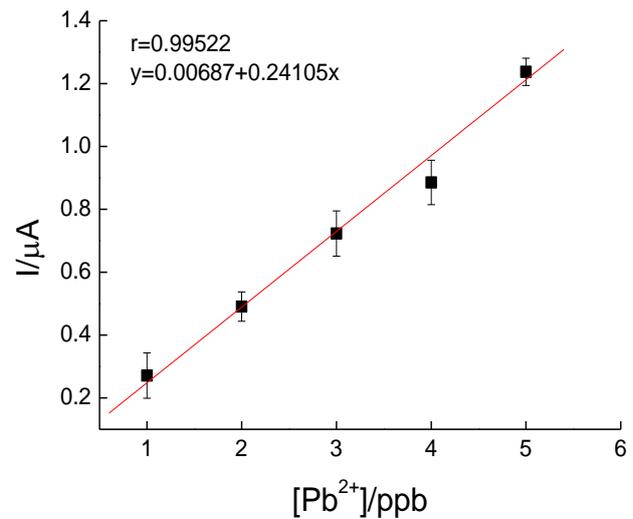
A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT e eletrodeposição de Hg mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 34 (b) e (d)**, com boa linearidade com uma correlação dos pontos de 0,9932 para  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,9952 para  $\text{Pb}^{2+}$ . O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou um  $E_{p_a}$  para  $\text{Cu}^{2+}$  em aproximadamente -0,302 V e para  $\text{Pb}^{2+}$  em aproximadamente -0,514 V como observado no voltamograma da **Figura 34 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, de tal modo foram determinados LD e LQ para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ , apresentados na **Tabela 4**. O estudo foi realizado em triplicata e obtido boa repetibilidade do método, segundo o desvio padrão apresentados para as respostas de corrente das duas espécies.

**Figura 34 – Análise por DPASV em GC/CNT/Hg (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ : LD=0,8246 ppb e LQ=2,7488 ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ : LD=0,8714 ppb e LQ=2,9045 ppb.**





(c)



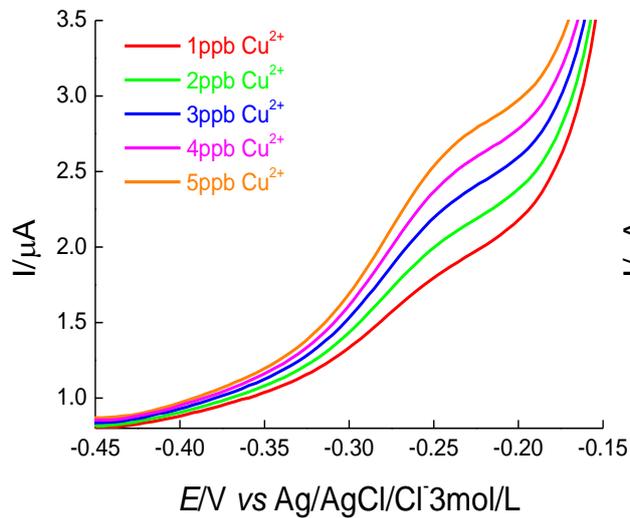
(d)

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

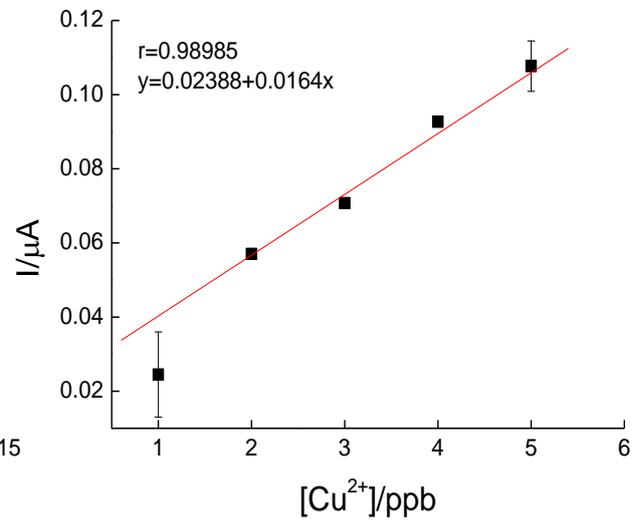
#### 5.2.1.8 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Filme de Mercúrio pelo Método *In Line* (GC/CNT/Hg *in line*).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial pelo método *in line* para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT e eletrodeposição de Hg mostrou sinal redox,  $I_{pa}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 35 (b) e (d)**, com linearidade e correlação dos pontos de 0,9898 para  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,9909 para  $\text{Pb}^{2+}$ . O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou uma onda discreta e alargada para  $\text{Cu}^{2+}$  em  $E_{pa}$  aproximadamente -0,252 V e para  $\text{Pb}^{2+}$  onda bem definida em aproximadamente -0,503 V como observado no voltamograma da **Figura 35 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, e determinados LD e LQ para os metais em estudo (**ver Tabela 4**). O estudo foi realizado em triplicata e pode ser observado boa repetibilidade do método, para  $\text{Cu}^{2+}$ , embora com um desvio padrão alto em 1ppb, o que se deve a mudança da superfície do eletrodo. Para  $\text{Pb}^{2+}$  o desvio padrão é alto nas medidas de corrente.

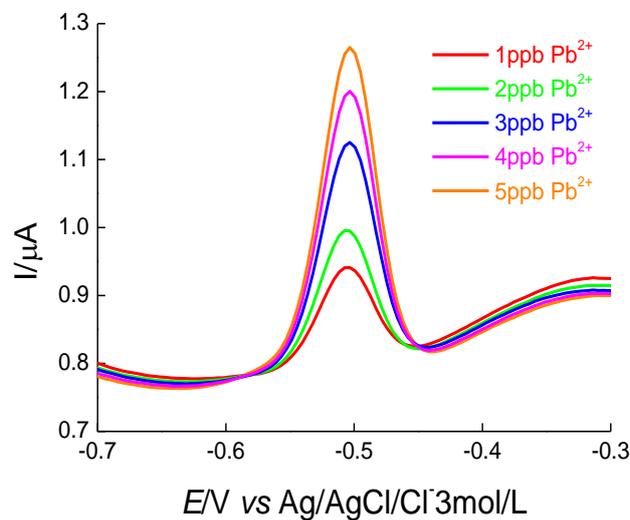
**Figura 35 – Análise por DPASV *in line* em GC/CNT/Hg (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ : LD=0,3658 ppb e LQ=1,2195 ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ : LD=0,3587 ppb e LQ=1,1957 ppb.**



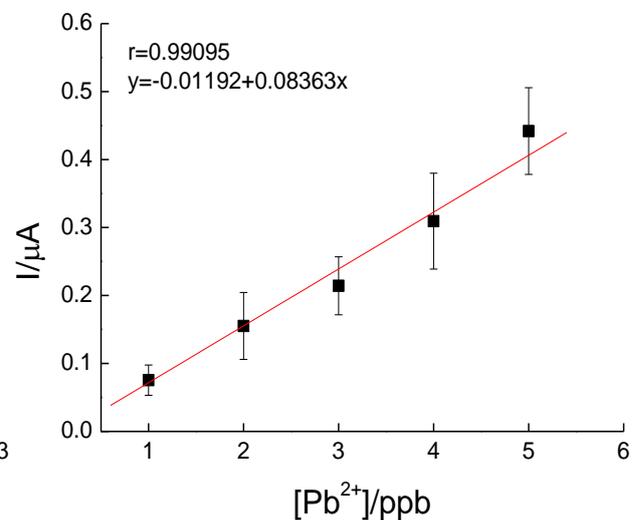
(a)



(b)



(c)



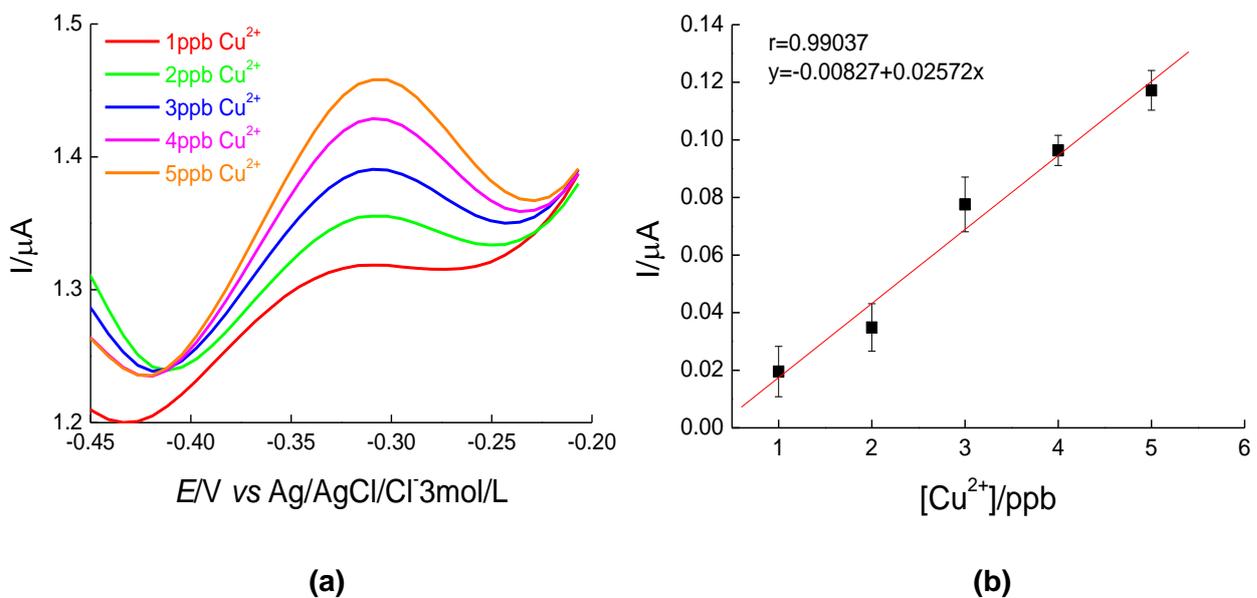
(d)

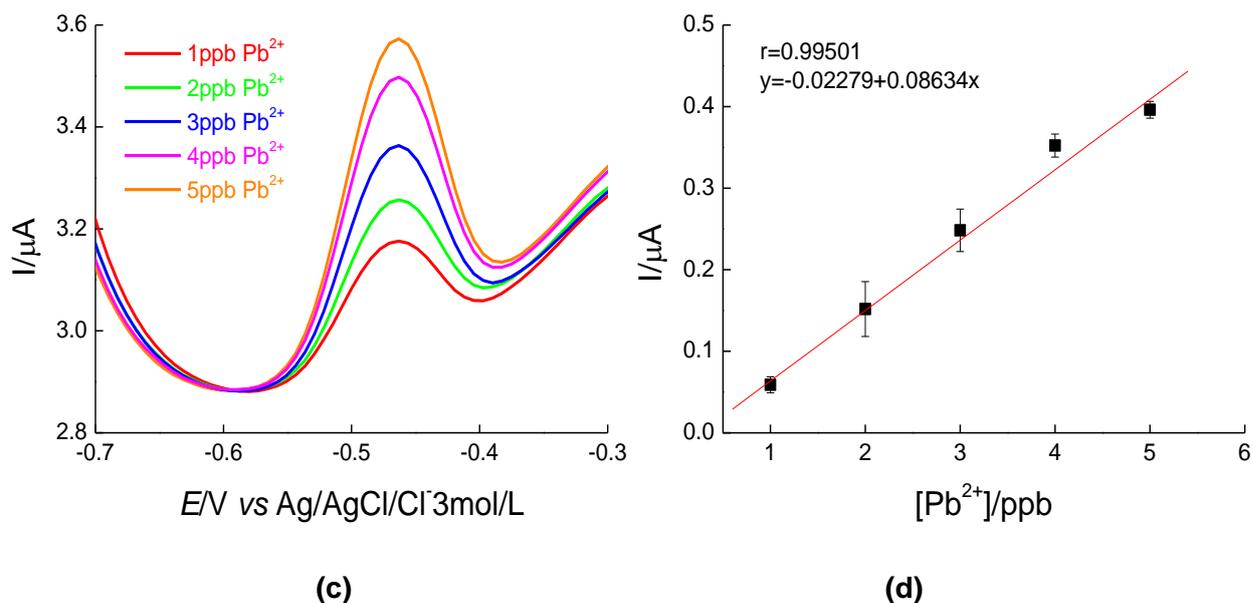
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

### 5.2.1.9 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Filme de Bismuto (GC/CNT/Bi).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT e eletrodeposição de Bi mostrou sinal redox,  $I_{pa}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 36 (b) e (d)**, com boa linearidade com uma correlação dos pontos de 0,9904 para  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,9950 para  $\text{Pb}^{2+}$ . O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou um  $E_{pa}$  para  $\text{Cu}^{2+}$  em aproximadamente -0,331 V e para  $\text{Pb}^{2+}$  em aproximadamente -0,470 V como observado no voltamograma da **Figura 36 (a) e (c)**. Foram determinados LD e LQ, os quais estão apresentados na **Tabela 4** para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . O estudo foi realizado em triplicata e observado repetibilidade do método similar para os dois metais, segundo o desvio padrão ao observar os gráficos da **Figura 36 (b) e (d)**.

**Figura 36 - Análise por DPASV em GC/CNT/Bi (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ : LD=0,3502 ppb e LQ=1,1673 ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ : LD=0,3476 ppb e LQ=1,1587 ppb.**



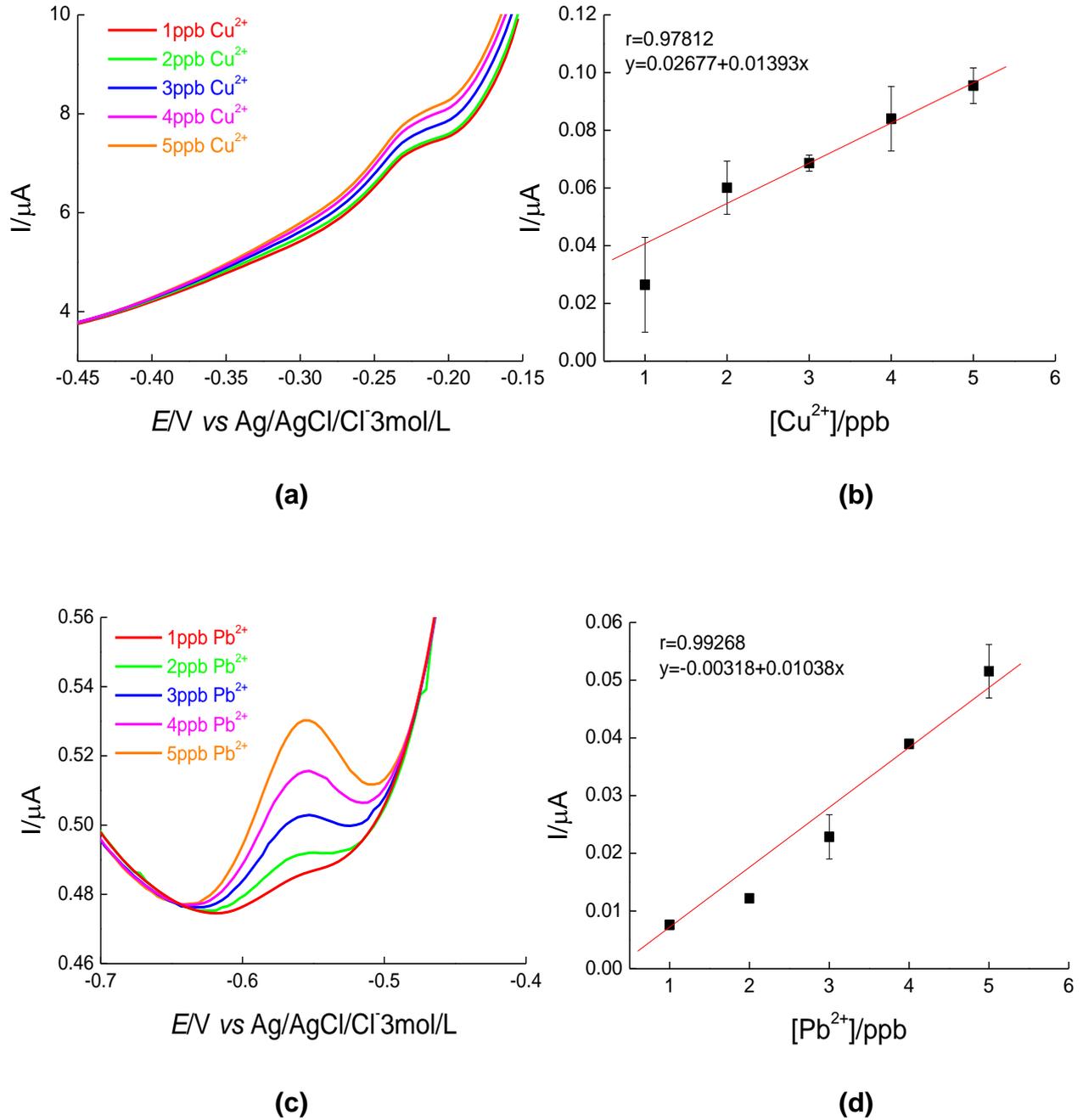


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

#### 5.2.1.10 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Filme de Bismuto pelo Método *In Line* (GC/CNT/Bi *in line*).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial pelo método *in line* para os íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT e eletrodeposição de Bi mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 37 (b) e (d)**, com correlação dos pontos de 0,9781 para  $\text{Cu}^{2+}$  e 0,9927 para  $\text{Pb}^{2+}$ . O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou uma onda consideravelmente alargada e discreta para  $\text{Cu}^{2+}$  em  $E_{p_a}$  aproximadamente -0,227 V e para  $\text{Pb}^{2+}$  uma onda alargada, mas definida em  $E_{p_a}$  aproximadamente -0,561 V como observado no voltamograma da **Figura 37 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, deste modo foram determinados LD e LQ (**Tabela 4**) com valores muito elevados para cobre, por outro lado, para o íon chumbo este não foi determinado pelo desvio padrão zero dos valores do branco. O estudo foi realizado em triplicata e pode ser observado que o desvio padrão para as correntes em determinação do íon cobre é maior do que para determinação de chumbo (**Figura 37 (b) e (d)**).

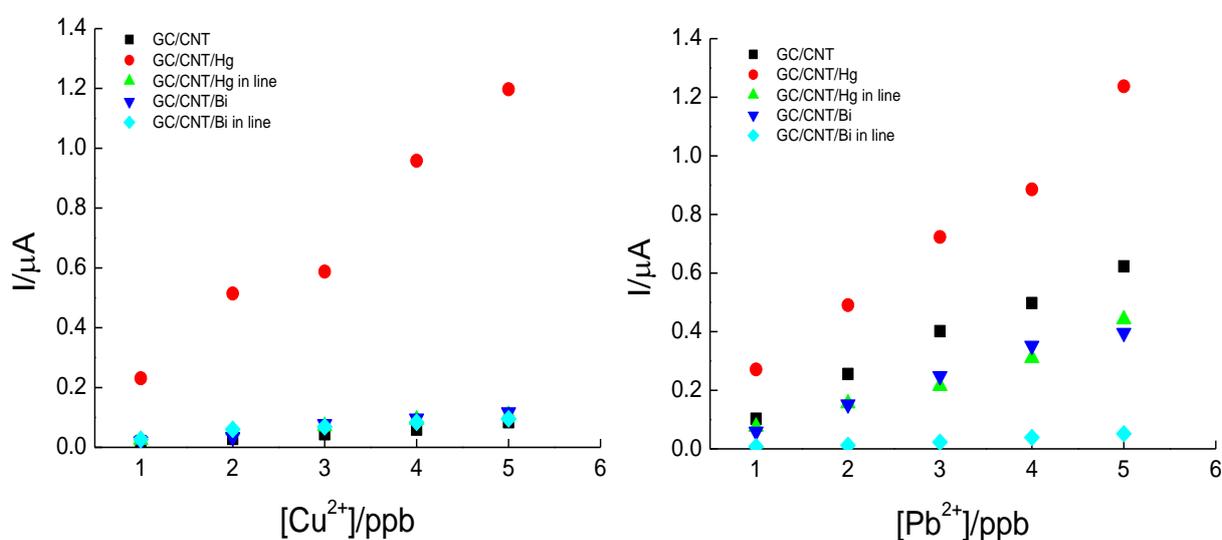
**Figura 37 – Análise por DPASV *in line* em GC/CNT/Bi (a) Voltamograma para  $\text{Cu}^{2+}$ ; (b) Curva de calibração analítica para  $\text{Cu}^{2+}$ :  $\text{LD}=6,4608$  ppb e  $\text{LQ}=21,5362$  ppb; (c) Voltamograma para  $\text{Pb}^{2+}$ ; (d) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$ :  $\text{LD}=0,0000$  ppb e  $\text{LQ}=0,0000$ .**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

As análises voltamétricas para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV dos eletrodos GC/CNT, GC/CNT/Hg, GC/CNT/Hg *in line*, GC/CNT/Bi e GC/CNT/Bi *in line* apresentaram comportamento distinto entre si, resultado da mudança da área eletroativa da superfície eletródica, como pode ser observado na **Figura 38**. Além dos eletrodos apresentarem desempenho distinto na determinação das espécies.

**Figura 38** – Gráfico comparativo das curvas de calibração analítica dos eletrodos GC/CNT, GC/CNT/Hg, GC/CNT/Hg *in line*, GC/CNT/Bi, GC/CNT/Bi *in line* para análise de (a)  $\text{Cu}^{2+}$  e (b)  $\text{Pb}^{2+}$ .



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

De acordo com a **Tabela 4**, para determinação de  $\text{Cu}^{2+}$ , o eletrodo GC/CNT/Hg mostra a melhor linearidade, segundo o coeficiente de correlação linear e boa sensibilidade, com LD e LQ comparável aos eletrodos de valor inferior. Mas o eletrodo GC/CNT/Bi apresenta melhor sensibilidade, um bom coeficiente de correlação linear e boa repetibilidade, como visto na **Figura 36(b)**, sendo o eletrodo com melhor resultado.

Para o  $\text{Pb}^{2+}$ , o eletrodo GC/CNT/Hg mostra a melhor linearidade, segundo o coeficiente de correlação linear, melhor inclinação de reta, mas o LD e LQ não são favoráveis, visto os demais eletrodos. Embora, o eletrodo GC/CNT/Bi pelo método *in line* tenha a melhor sensibilidade e coeficiente de correlação dos pontos, comparável aos outros eletrodos, é o eletrodo GC/CNT que apresenta melhor resposta com pequena diferença no coeficiente de correlação linear e na sensibilidade (ver **Figura**

38) aos outros eletrodos e a melhor repetibilidade, como visto na **Figura 33(d)**. As análises pelo método *in line* diminui a correlação entre os pontos ao observar o *r*.

**Tabela 4 – Figuras de mérito dos eletrodos GC/CNT, GC/CNT/Hg, GC/CNT/Hg *in line*, GC/CNT/Bi, GC/CNT/Bi *in line* para análise de Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>.**

Eletrodo	Cu <sup>2+</sup>				Pb <sup>2+</sup>			
	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	a	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	a
GC/CNT	0,3797	1,2658	0,9848	0,0158	0,4454	1,4848	0,9936	0,1347
GC/CNT/Hg	0,8246	2,7488	0,9932	0,1819	0,8714	2,9045	0,9952	0,2410
GC/CNT/Hg <i>in line</i>	0,3658	1,2195	0,9898	0,0164	0,3587	1,1957	0,9909	0,0836
GC/CNT/Bi	0,3502	1,1673	0,9904	0,0257	0,3476	1,1587	0,9950	0,0863
GC/CNT/Bi <i>in line</i>	6,4608	21,536	0,9781	0,0139	0,0000	0,0000	0,9927	0,0104

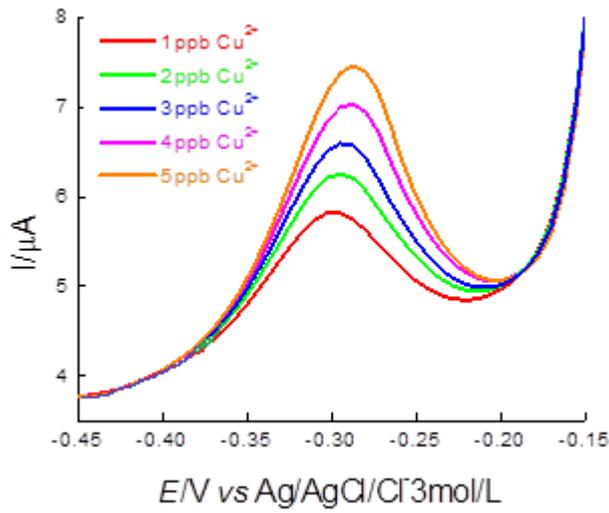
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

#### 5.2.1.11 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono e Nanopartículas de ouro - Sílica (GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>).

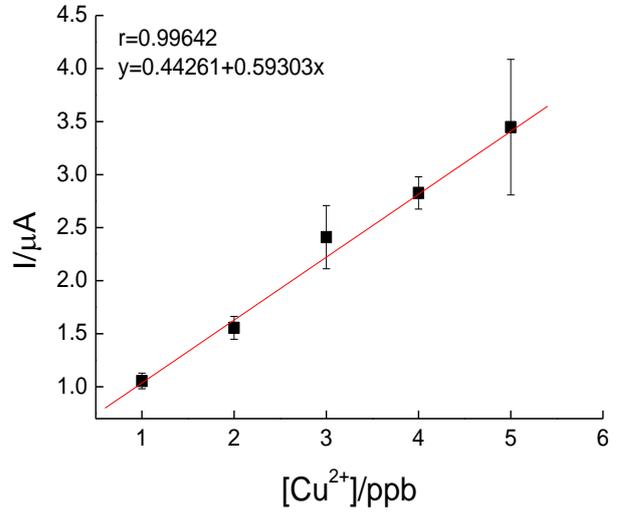
As nanopartículas de ouro são utilizadas como material eletródica por ser um sistema catalítico com uma elevada área superficial, estabilidade térmica, e com uma excelente atividade em reações de oxidação (ZHEN, 2011).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> mostrou sinal redox, *I<sub>p<sub>a</sub></sub>*, diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 39 (b) e (d)**, com boa linearidade com uma correlação dos pontos de 0,9964 para Cu<sup>2+</sup> e 0,9976 para Pb<sup>2+</sup>. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou um *E<sub>p<sub>a</sub></sub>* para Cu<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,287 V e para Pb<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,514 V como observado no voltamograma da **Figura 39 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, deste modo determinados LD e LQ para Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> (**Tabela 5**). O estudo mostra boa repetibilidade do método para Pb<sup>2+</sup> com baixo desvio padrão nos valores de corrente, diferente do Cu<sup>2+</sup> com desvio padrão alto.

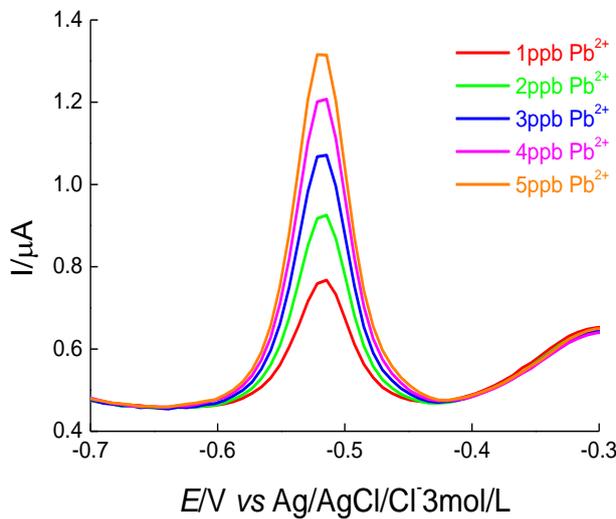
**Figura 39 – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,3687 ppb e LQ=1,2293 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,4769 ppb e LQ=1,5898 ppb.**



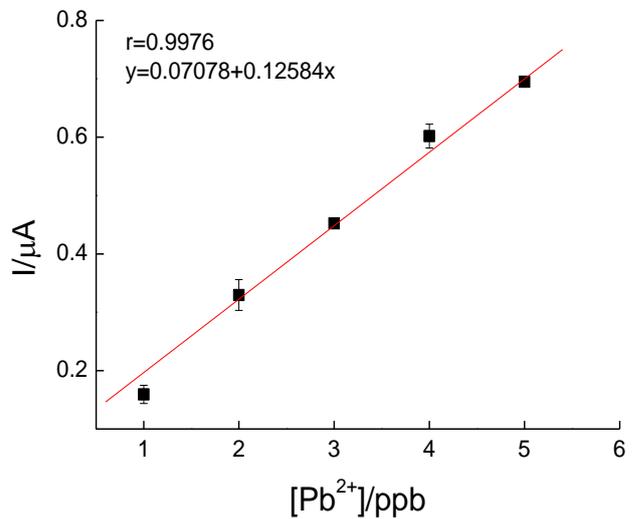
**(a)**



**(b)**



**(c)**



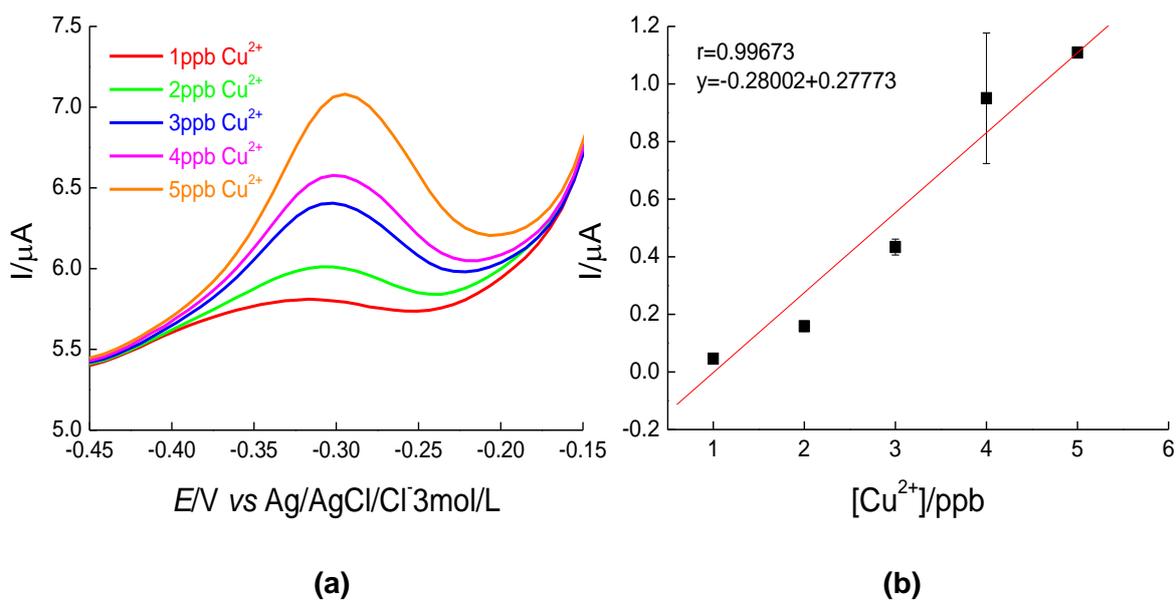
**(d)**

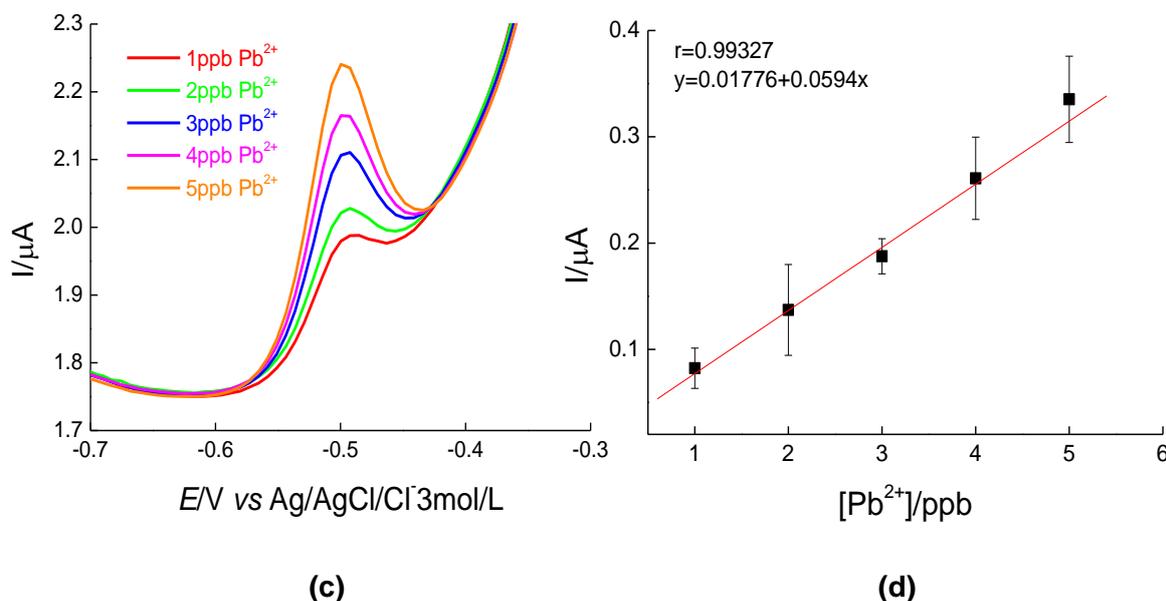
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

### 5.2.1.12 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanopartículas de ouro - Sílica e Filme de Mercúrio (GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> e eletrodeposição de Hg mostrou sinal redox, I<sub>p<sub>a</sub></sub>, diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 40 (b) e (d)**, com boa linearidade com uma correlação dos pontos de 0,9967 para Cu<sup>2+</sup> e 0,9933 para Pb<sup>2+</sup>. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou um E<sub>p<sub>a</sub></sub> para Cu<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,295 V e para Pb<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,500 V como observado no voltamograma da **Figura 40 (a) e (c)**. Os valores de LD e LQ foram determinados e estão apresentados na **Tabela 5**. A repetibilidade do método para Cu<sup>2+</sup> neste eletrodo é melhor que a observada para Pb<sup>2+</sup>, devido ao menor desvio padrão, ver **Figura 40 (b) e (d)**.

**Figura 40 – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,6482 ppb e LQ=2,1606 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=1,0101 ppb e LQ=3,3670 ppb.**



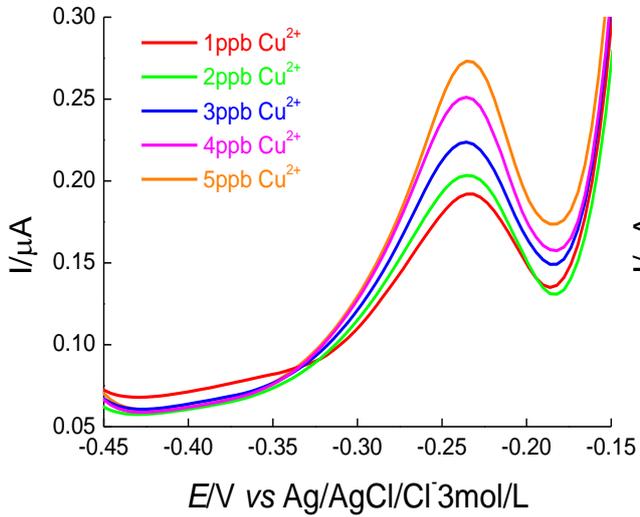


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

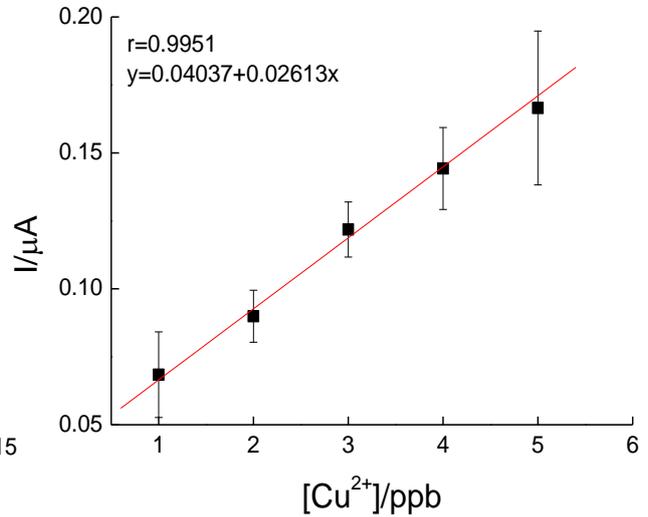
#### 5.2.1.13 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanopartículas de ouro - Sílica e Filme de Mercúrio pelo Método *In Line* (GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg *in line*)

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial pelo método *in line* para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> e eletrodeposição de Hg mostrou sinal redox,  $I_{pa}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 41 (b) e (d)**, com boa linearidade com uma correlação dos pontos de 0,9951 para Cu<sup>2+</sup> e 0,9994 para Pb<sup>2+</sup>. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou ondas bem definidas para ambos metais, com um  $E_{pa}$  para Cu<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,248 V e para Pb<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,508 V como observado no voltamograma da **Figura 41 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, e determinado LD e LQ para os metais (**Tabela 5**). O estudo foi realizado em triplicata e pode ser observado que a repetibilidade do método para Cu<sup>2+</sup> não é adequada, devido ao alto desvio padrão dos valores de corrente, o que se deve a mudança da superfície do eletrodo de acordo com o número de medidas realizadas. Para Pb<sup>2+</sup> a repetibilidade do método é boa, uma vez que o desvio padrão é pequeno, ver **Figura 41 (b) e (d)**.

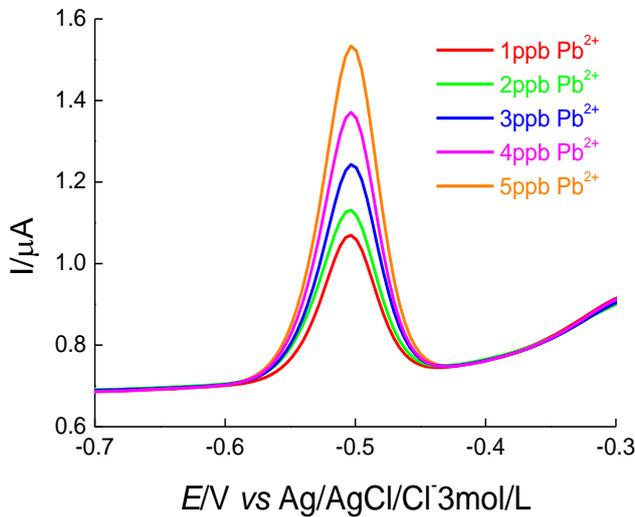
**Figura 41 – Análise por DPASV *in line* em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,4592 ppb e LQ=1,5308 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,5935 ppb e LQ=1,9782 ppb.**



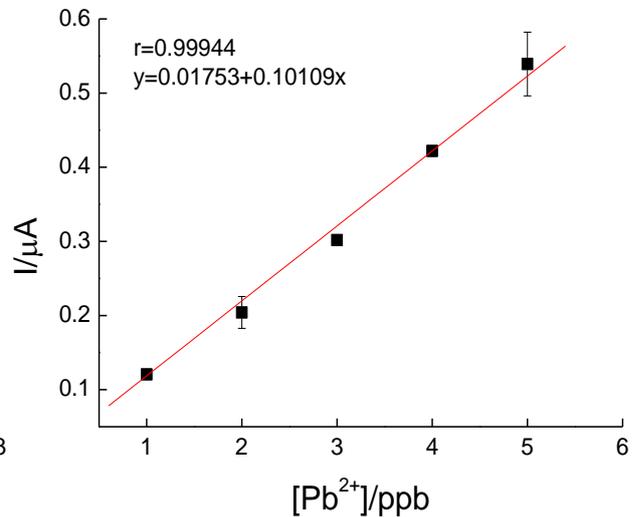
(a)



(b)



(c)



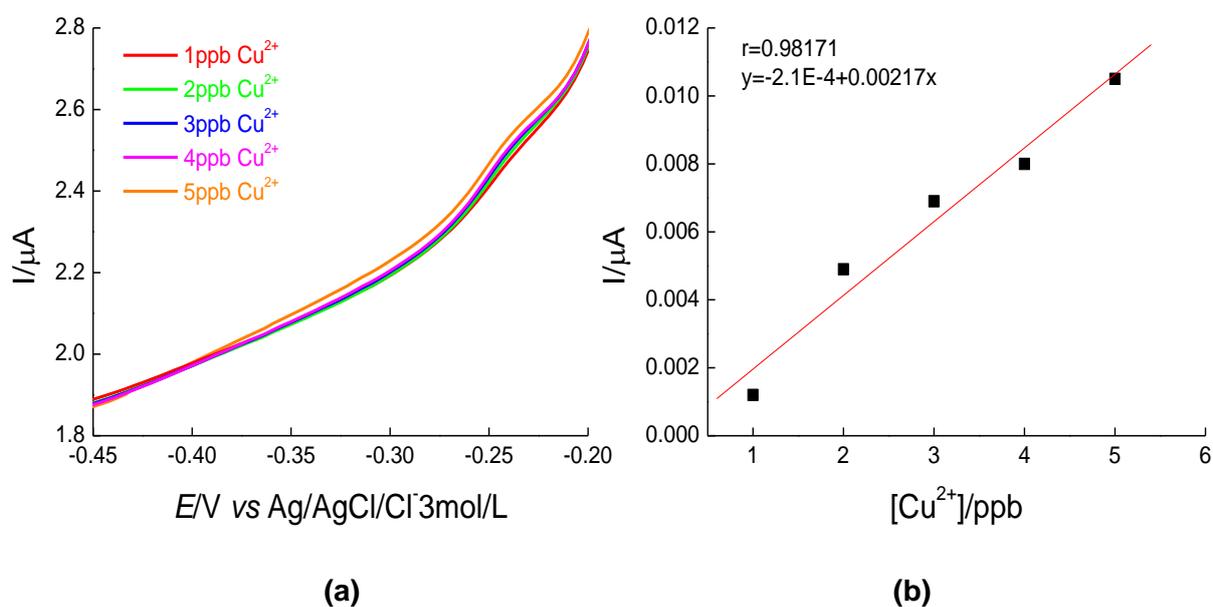
(d)

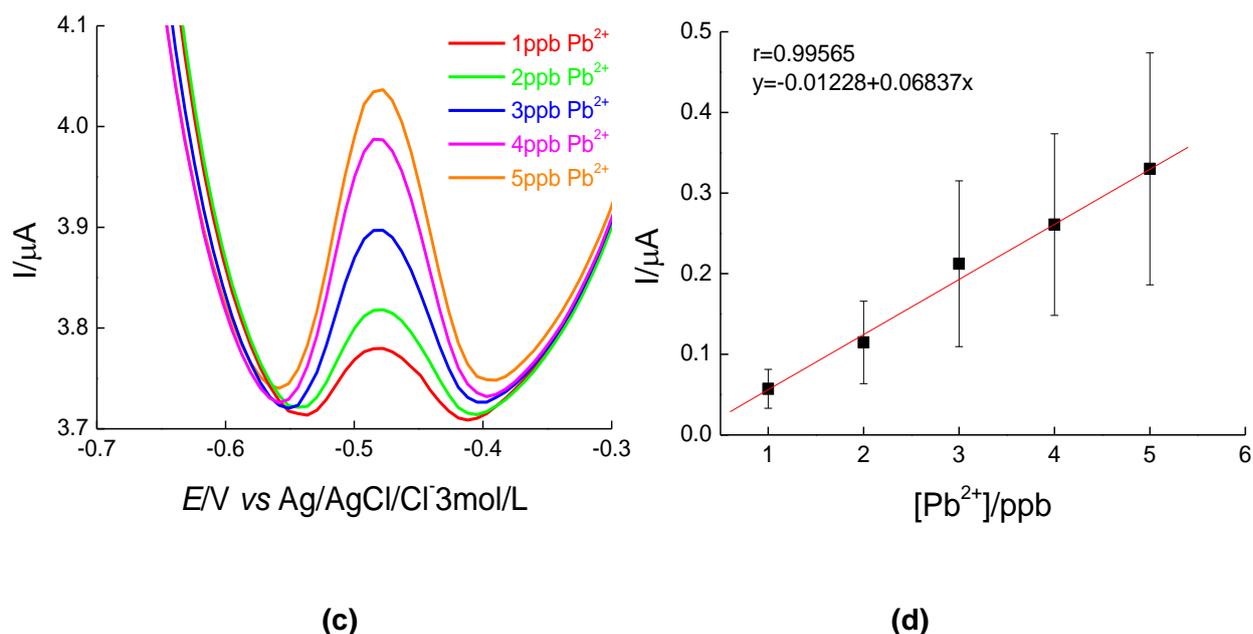
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

### 5.2.1.14 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanopartículas de ouro - Sílica e Filme de Bismuto (GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> e eletrodeposição de Bi mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 42 (b) e (d)**, com resposta linear e correlação dos pontos de 0,9817 para Cu<sup>2+</sup> e 0,9956 para Pb<sup>2+</sup>. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou uma onda significativamente discreta para Cu<sup>2+</sup> em  $E_{p_a}$  aproximadamente -0,231 V e onda definida para Pb<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,470 V como observado no voltamograma da **Figura 42 (a) e (c)**. Foram determinados LD e LQ (**Tabela 5**) para os dois metais, com valor alto para cobre, além de não ser possível observar repetibilidade do método para este metal, uma vez que na segunda e terceira análise o desempenho desta superfície eletródica diminui e a  $I_{p_a}$  não é proporcional à concentração. Para Pb<sup>2+</sup> a repetibilidade do método não é adequada, devido ao elevado desvio padrão (**Figura 42 (b) e (d)**).

**Figura 42 – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=2,7649 ppb e LQ=9,2166 ppb. (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,8772 ppb e LQ=2,9239 ppb.**



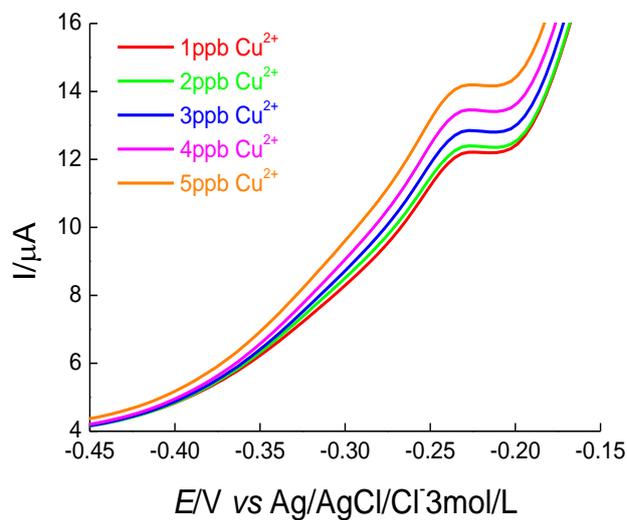


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

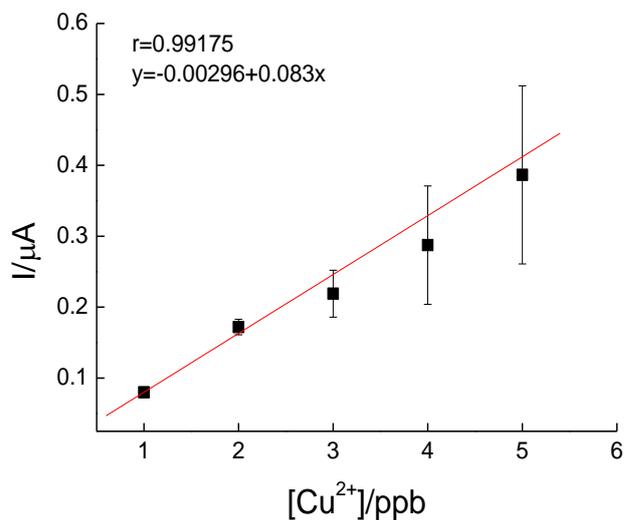
#### 5.2.1.15 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanopartículas de ouro - Sílica e Filme de Bismuto pelo Método *In Line* (GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi *in line*).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial pelo método *in line* para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> e eletrodeposição de Bi mostrou sinal redox,  $I_{pa}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 43 (b) e (d)**, com boa linearidade com uma correlação dos pontos de 0,9918 para Cu<sup>2+</sup> e uma linearidade não adequada como pode ser visto pela correlação dos pontos de 0,9790 para Pb<sup>2+</sup>. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou uma onda discreta para Cu<sup>2+</sup>  $E_{pa}$  em aproximadamente -0,240 V e para Pb<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,557 V como observado no voltamograma da **Figura 43 (a) e (c)**. Foram determinados LD e LQ (**Tabela 5**) para os dois metais, com valor alto para cobre. O estudo foi realizado em triplicata e pode ser observado que a repetibilidade do método, para Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, não é adequada, o que se deve a mudança da superfície do eletrodo (**Figura 43(b) e (d)**).

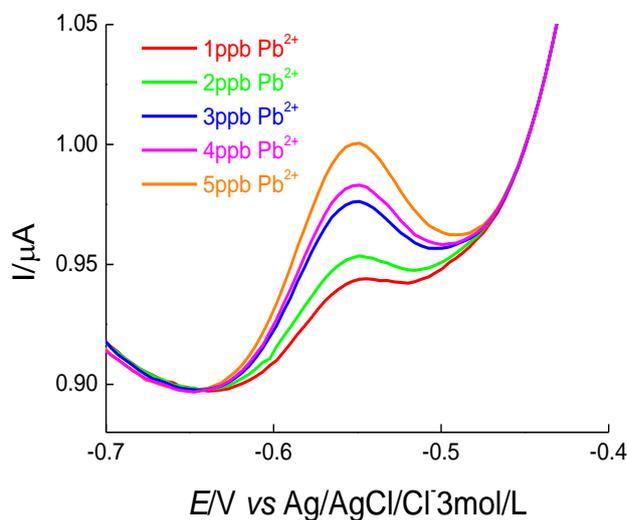
Figura 43 – Análise por DPASV *in line* em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=7,2289 ppb e LQ=24,0964 pp; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,4054 ppb e LQ=1,3513 ppb.



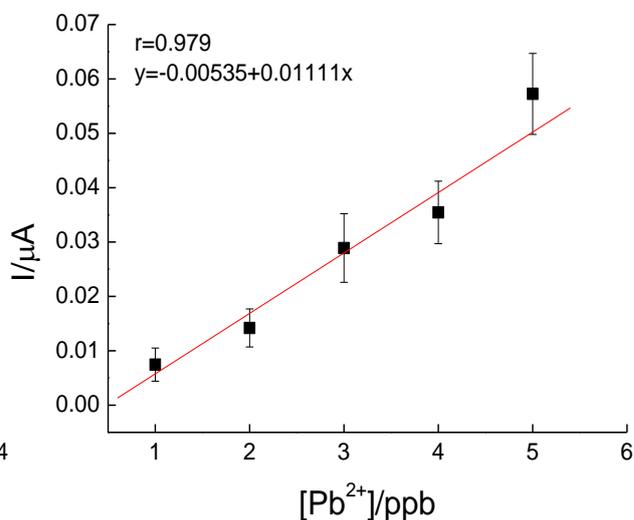
(a)



(b)



(c)

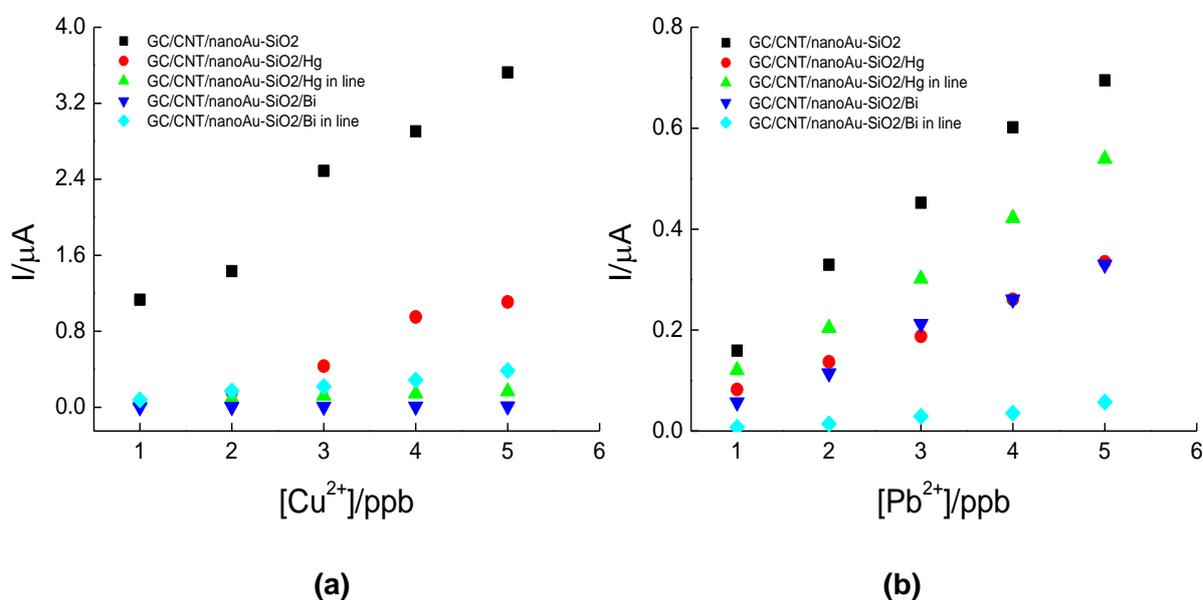


(d)

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

As análises voltamétricas para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV dos eletrodos GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg *in line*, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi e GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi *in line* apresentaram comportamento distinto entre si, resultado da mudança da área eletroativa da superfície do eletrodo, como pode ser observado na **Figura 44**. Além dos eletrodos apresentarem desempenho distinto na determinação das espécies.

**Figura 44** – Gráfico comparativo das curvas de calibração analítica dos eletrodos GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg *in line*, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi e GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi *in line* para análise de (a)  $\text{Cu}^{2+}$  e (b)  $\text{Pb}^{2+}$ .



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

De acordo com a **Tabela 5**, para determinação do  $\text{Cu}^{2+}$  observa-se que o eletrodo GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> mostra a melhor linearidade, de acordo com o coeficiente de correlação linear e boa sensibilidade com boa inclinação de reta, com um dos melhores LD e LQ, quanto aos outros eletrodos e mostra a melhor repetibilidade entre os outros eletrodos, como visto na **Figura 39(b)**.

Para o  $\text{Pb}^{2+}$ , o eletrodo GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg *in line* mostra a melhor linearidade, segundo o coeficiente de correlação linear e boa sensibilidade, com LD e LQ comparável aos eletrodos de valor inferior, neste ponto o eletrodo

GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> apresenta boa sensibilidade com melhor inclinação de reta (ver **Figura 44 (b)**), melhor repetibilidade como visto na **Figura 39(d)** e um coeficiente de correlação linear adequado.

**Tabela 5 – Figuras de mérito dos eletrodos GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Hg *in line*, GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi e GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi *in line* para análise de Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>.**

Eletrodo	Cu <sup>2+</sup>				Pb <sup>2+</sup>			
	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	a	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	a
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub>	0,3687	1,2293	0,9964	0,5930	0,4769	1,5898	0,9976	0,1258
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Hg	0,6482	2,1606	0,9967	0,2777	1,0101	3,3670	0,9933	0,0594
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Hg <i>in line</i>	0,4592	1,5308	0,9951	0,0261	0,5935	1,9782	0,9994	0,1011
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Bi	2,7649	9,2166	0,9817	0,0022	0,8772	2,9239	0,9956	0,0684
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Bi <i>in line</i>	7,2289	24,096	0,9918	0,0830	0,4054	1,3513	0,9790	0,0111

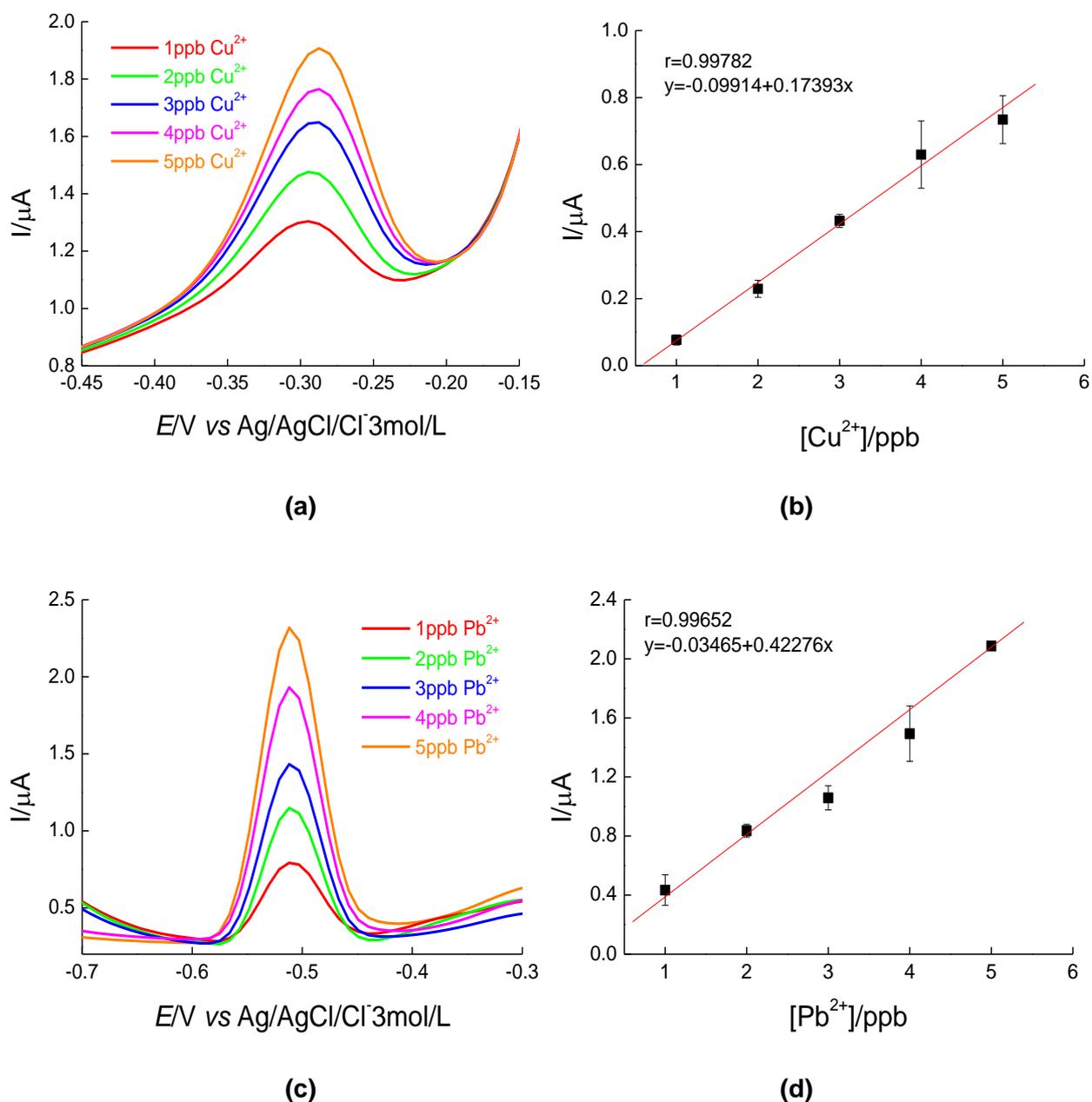
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

5.2.1.16 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanopartículas de sílica e Filme de Mercúrio (GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg).

As nanopartículas de sílica é um dos nanomateriais utilizados neste trabalho como substrato eletroativo devido às suas propriedades, como elevada área superficial (ZHAO, 2009).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT/nanoSiO<sub>2</sub> mostrou sinal redox, I<sub>p,a</sub>, diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 45 (b) e (d)**, com boa linearidade com uma correlação dos pontos de 0,9978 para Cu<sup>2+</sup> e 0,9962 para Pb<sup>2+</sup>. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou ondas bem definidas para ambos metais e um E<sub>p,a</sub> para Cu<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,295 V e para Pb<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,512 V como observado no voltamograma da **Figura 45 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, deste modo foram determinados LD e LQ (**Tabela 6**). É possível repetir o método neste eletrodo para determinação de cobre e chumbo, segundo a **Figura 45 (b) e (d)**.

Figura 45 – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,3450 ppb e LQ=1,1501 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,4257 ppb e LQ=1,4191 ppb.



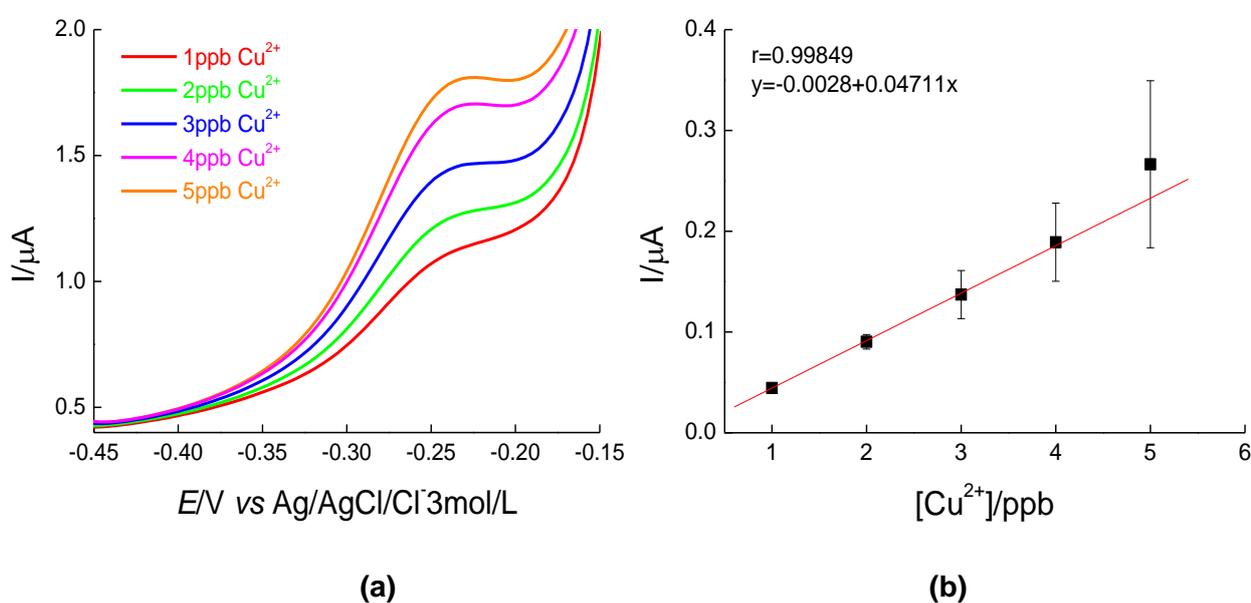
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

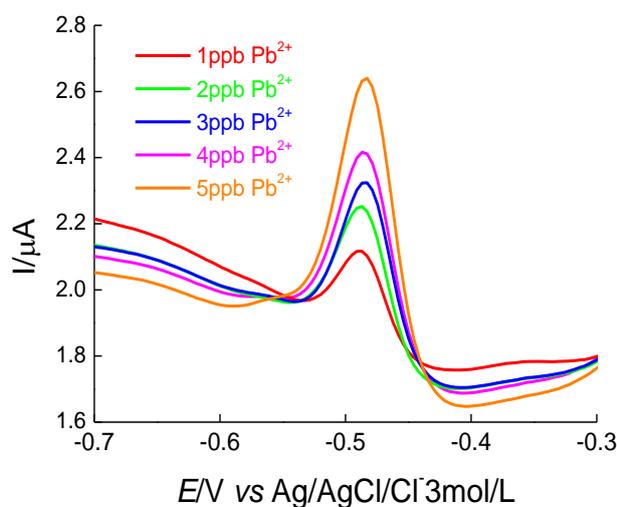
5.2.1.17 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanopartículas de sílica e Filme de Mercúrio pelo Método *In Line* (GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg *in line*).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial pelo método *in line* para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo

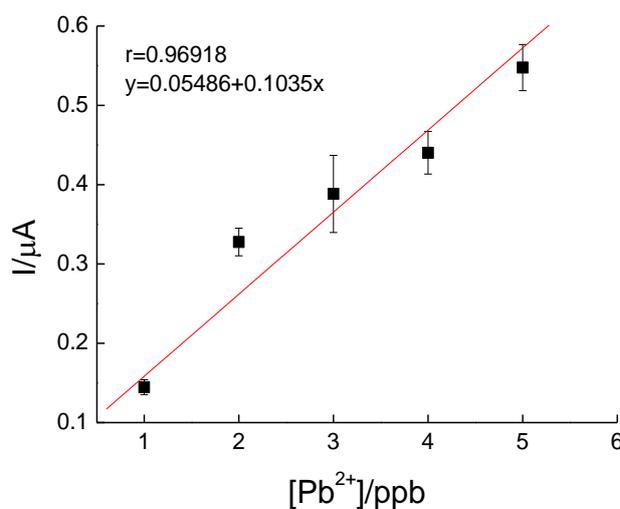
modificada com CNT/nanoSiO<sub>2</sub> e eletrodeposição de Hg mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 46 (b) e (d)**, com correlação dos pontos de 0,9985 para Cu<sup>2+</sup> e 0,9692 para Pb<sup>2+</sup>. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou um  $E_{p_a}$  para Cu<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,252 V e para Pb<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,487 V como observado no voltamograma da **Figura 46 (a) e (c)**. Foram determinados LD e LQ para cobre e chumbo e estão apresentados na **Tabela 6**. A repetibilidade do método, à medida que aumenta a concentração não é adequada, o que se deve a mudança da superfície do eletrodo de acordo com o número de medidas realizadas, para Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, ver **Figura 46 (b) e (d)**.

**Figura 46 – Análise por DPASV *in line* em GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,3184 ppb e LQ=1,0614 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,5797 ppb e LQ=1,9323 ppb.**





(c)



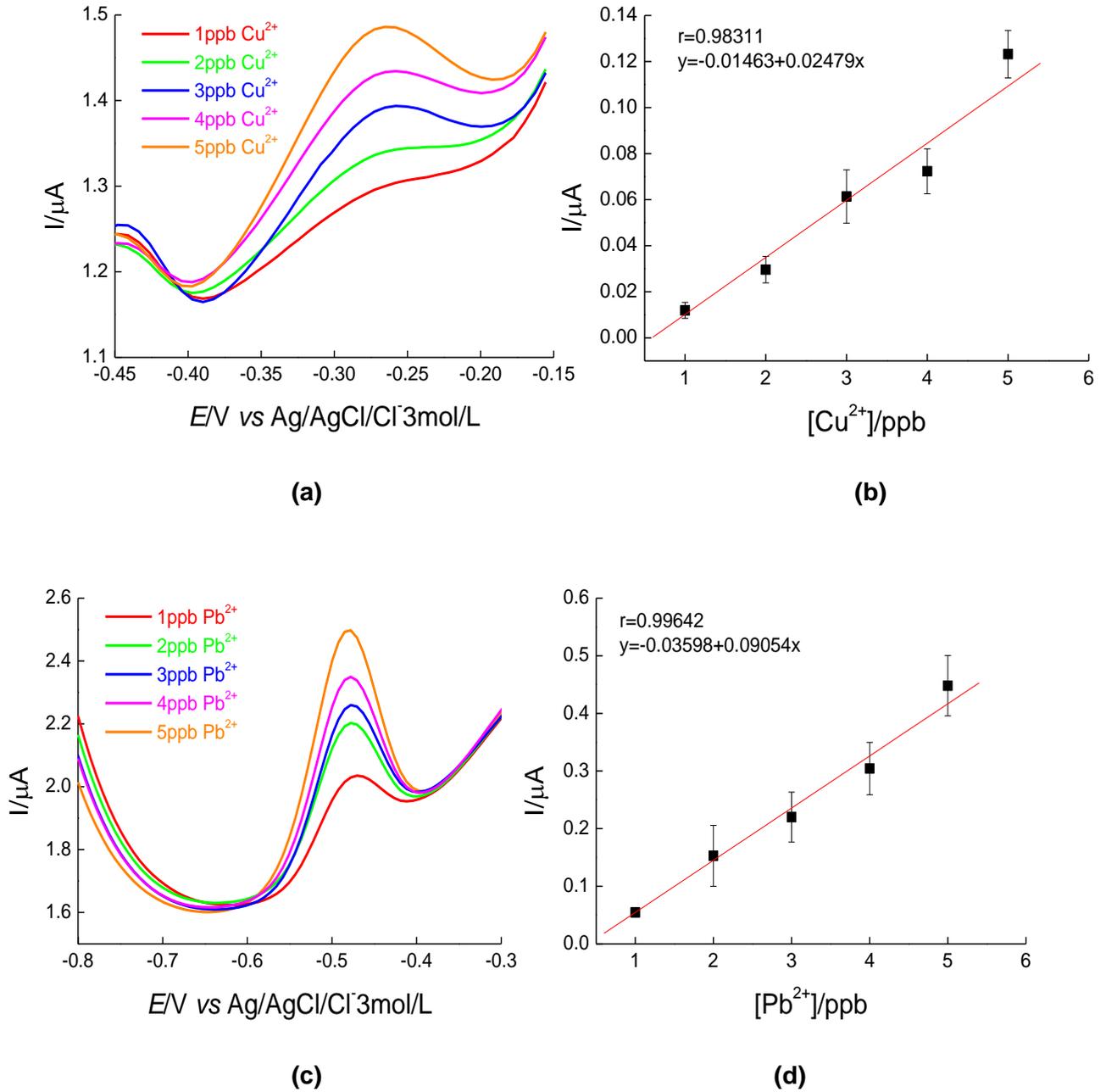
(d)

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

#### 5.2.1.18 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanopartículas de sílica e Filme de Bismuto (GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT/nanoSiO<sub>2</sub> e eletrodeposição de Bi mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 47 (b) e (d)**, com uma linearidade que não é adequada como pode ser visto pela correlação dos pontos de 0,9831 para Cu<sup>2+</sup> e boa linearidade com uma correlação dos pontos de 0,9962 para Pb<sup>2+</sup>. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou um  $E_{p_a}$  para Cu<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,273 V e para Pb<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,485 V como observado no voltamograma da **Figura 47 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, deste modo foram determinados LD e LQ, que estão apresentados na **Tabela 6**. O estudo foi realizado em triplicata e pode ser observado repetibilidade do método para Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, de acordo com o desvio padrão das medidas de corrente, segundo a **Figura 47 (b) e (d)**.

**Figura 47 – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=0,3629 ppb e LQ=1,2097 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,3315 ppb e LQ=1,1049 ppb.**

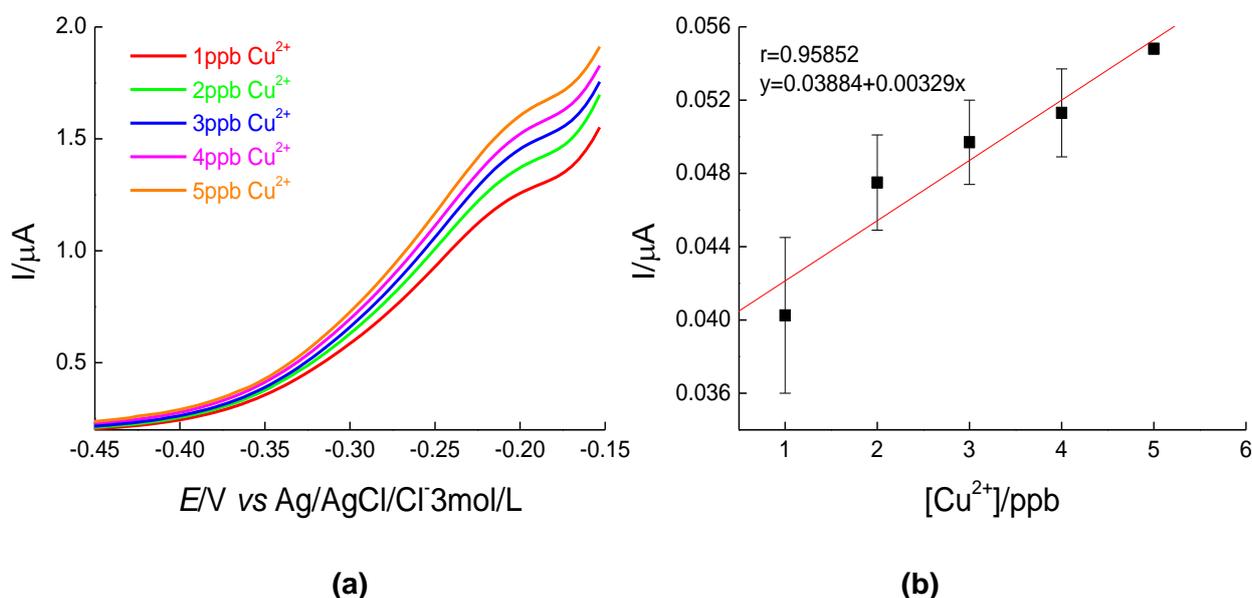


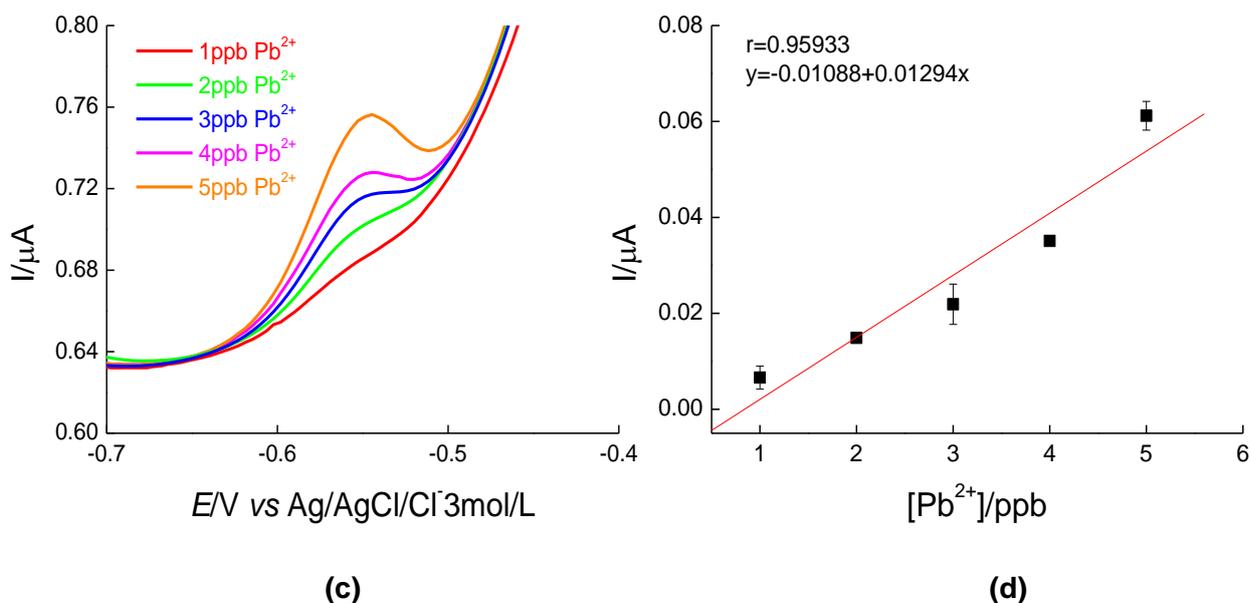
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

### 5.2.1.19 Eletrodo de Carbono Vítreo com Nanotubo de Carbono, Nanopartículas de sílica e Filme de Bismuto pelo Método *In Line* (GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi *in line*).

A análise voltamétrica de redissolução anódica por pulso diferencial pelo método *in line* para os íons Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup> na superfície eletródica de carbono vítreo modificada com CNT/nanoSiO<sub>2</sub> e eletrodeposição de Bi mostrou sinal redox,  $I_{p_a}$ , diretamente proporcional à concentração do metal, como pode ser observado na curva de calibração analítica, **Figura 48 (b) e (d)**, com uma linearidade não adequada com coeficiente de correlação dos pontos de 0,9585 para Cu<sup>2+</sup> e 0,9593 para Pb<sup>2+</sup>. O sinal de redissolução para este eletrodo mostrou onda discreta para Cu<sup>2+</sup> em  $E_{p_a}$  aproximadamente -0,223 V e para Pb<sup>2+</sup> em aproximadamente -0,553 V como observado no voltamograma da **Figura 48 (a) e (c)**. A voltametria foi feita com varredura de 10 brancos, e determinados LD e LQ (**Tabela 6**) com valores muito elevados para cobre, por outro lado, para o íon chumbo este não foi determinado pelo desvio padrão zero dos valores do branco. O estudo foi realizado em triplicata e pode ser observado que o desvio padrão para as correntes em determinação do íon cobre é maior do que para determinação de chumbo (**Figura 48 (b) e (d)**).

**Figura 48 – Análise por DPASV *in line* em GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi (a) Voltamograma para Cu<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Cu<sup>2+</sup>: LD=5,4711 ppb e LQ=18,2370 ppb; (c) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (d) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>: LD=0,0000 ppb e LQ=0,0000 ppb.**

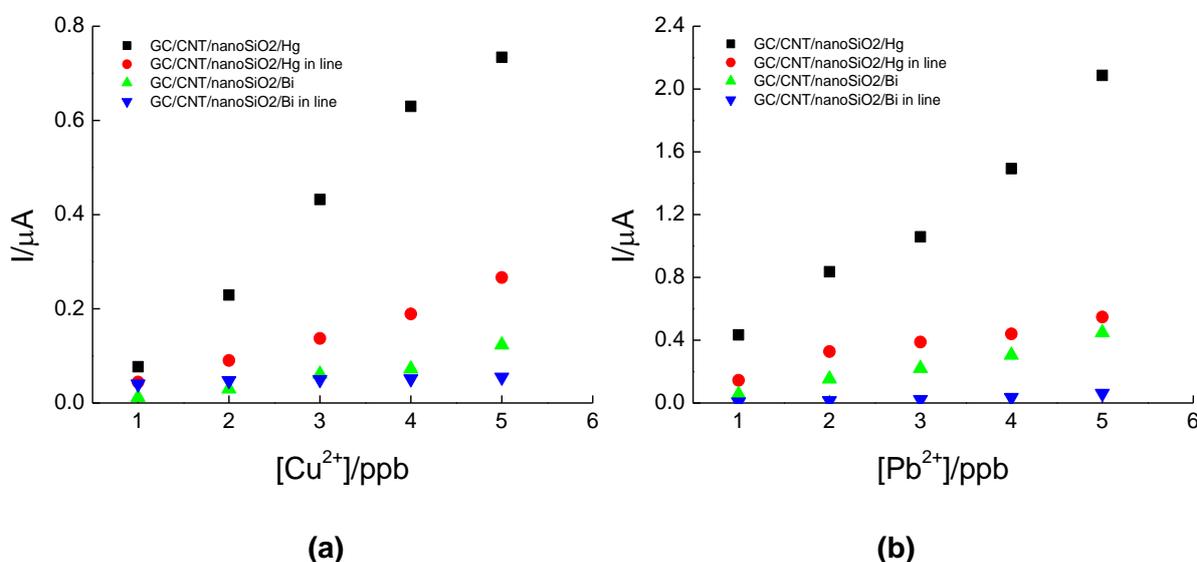




Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

As análises voltamétricas para  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$  por DPASV dos eletrodos GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg *in line*, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi e GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi *in line* apresentaram comportamento distinto entre si, resultado da mudança da área eletroativa da superfície do eletrodo, como pode ser observado na **Figura 49**. Além dos eletrodos apresentarem desempenho distinto na determinação das espécies.

**Figura 49** – Curva de calibração analítica comparativa dos eletrodos GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg *in line*, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi e GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi *in line* para análise de (a)  $\text{Cu}^{2+}$  e (b)  $\text{Pb}^{2+}$ .



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

De acordo com a **Tabela 6**, observa-se que o eletrodo GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg, tanto pelo método comum, quanto pelo método *in line* mostram melhor linearidade, de acordo com o coeficiente de correlação linear e boa sensibilidade, como essa modificação pelo método comum apresenta melhor inclinação de reta (ver **Figura 49(a)**) e repetibilidade, como visto na **Figura 45(b)**, esta mostra melhor resposta.

Para Pb<sup>2+</sup>, o eletrodo GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg mostra a melhor linearidade, segundo o coeficiente de correlação linear e boa sensibilidade com melhor inclinação de reta (ver **Figura 49(b)**), além de uma boa repetibilidade como visto na **Figura 45(d)** e LD, LQ comparável aos eletrodos de valor inferior, neste ponto o eletrodo GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi pelo método *in line* apresenta a melhor sensibilidade como também melhor repetibilidade, por outro lado seu coeficiente de correlação linear não é adequado, deste modo, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg apresenta o melhor resultado. As análises pelo método *in line* diminui a correlação entre os pontos ao observar o *r*.

**Tabela 6** – Figuras de mérito dos eletrodos GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg *in line*, GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi e GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Bi *in line* para análise de Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>.

Eletrodo	Cu <sup>2+</sup>				Pb <sup>2+</sup>			
	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	a	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	a
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Hg	0,3450	1,1501	0,9978	0,1739	0,4257	1,4191	0,9965	0,4228
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Hg <i>in line</i>	0,3184	1,0614	0,9985	0,0471	0,5797	1,9323	0,9692	0,1035
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Bi	0,3629	1,2097	0,9831	0,0248	0,3315	1,1049	0,9964	0,0905
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Bi <i>in line</i>	5,4711	18,237	0,9585	0,0033	0,0000	0,0000	0,9593	0,0129

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

### 5.3 Estudo para identificação do melhor eletrodo e método.

Com base nas discussões realizadas anteriormente foram determinadas as modificações com melhor desempenho, segundo as figuras de mérito, essas modificações estão em destaque na **Tabela 7**. É observado que, de um modo geral, o método *in line* diminui o desempenho da eletrodeposição do metal na superfície eletródica, quanto aos filmes metálicos, ambos Hg e Bi mostraram bons resultados, e dentre os eletrodos destacados a modificação do eletrodo de carbono vítreo com

CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> mostrou bons resultados, quanto ao coeficiente de correlação linear, sensibilidade, faixa linear e repetibilidade entre todas as modificações realizadas.

**Tabela 7 – Figuras de mérito dos eletrodos apresentados anteriormente de acordo com o método utilizado para análise de Cu<sup>2+</sup>.**

Eletrodo	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	Equação
GC	0,3896	1,2987	0,9974	$y=-0,0189+0,0231x$
GV/Hg	0,5155	1,7182	0,9941	$y=-0,0226+0,0582x$
GC/Hg in line	0,6923	2,3077	0,9977	$y=-0,0011+0,0650x$
<b>GC/Bi</b>	<b>0,4243</b>	<b>1,4144</b>	<b>0,9993</b>	<b><math>y=-0,0089+0,0212x</math></b>
GC/Bi in line	2,0000	6,6666	0,9104	$y=0,0231+0,0300x$
GC/NTC	0,3797	1,2658	0,9848	$y=-8,4999 \times 10^{-5}+0,0158x$
GC/CNT/Hg	0,8246	2,7488	0,9932	$y=0,0492+0,1819x$
GC/CNT/Hg in line	0,3658	1,2195	0,9898	$Y=0,0239+0,0164x$
<b>GC/CNT/Bi</b>	<b>0,3502</b>	<b>1,1673</b>	<b>0,9904</b>	<b><math>y=-0,0083+0,0257x</math></b>
GC/CNT/Bi in line	6,4608	21,536	0,9781	$y=0,0268+0,0139x$
<b>GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub></b>	<b>0,3687</b>	<b>1,2293</b>	<b>0,9964</b>	<b><math>y=0,4426+0,5930x</math></b>
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Hg	0,6482	2,1606	0,9967	$y=-0,2800+0,2777x$
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Hg in line	0,4592	1,5308	0,9951	$y=0,0404+0,0261x$
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Bi	2,7649	9,2166	0,9817	$y=-2,1 \times 10^{-4}+0,0022x$
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Bi in line	7,2289	24,096	0,9918	$y=-0,0029+0,0830x$
<b>GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg</b>	<b>0,3450</b>	<b>1,1501</b>	<b>0,9978</b>	<b><math>y=-0,0991+0,1739x</math></b>
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Hg in line	0,3184	1,0614	0,9985	$y=-0,0028+0,0471x$
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Bi	0,3629	1,2097	0,9831	$y=-0,0146+0,0248x$
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Bi in line	5,4711	18,237	0,9585	$y=0,0388+0,0033x$

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

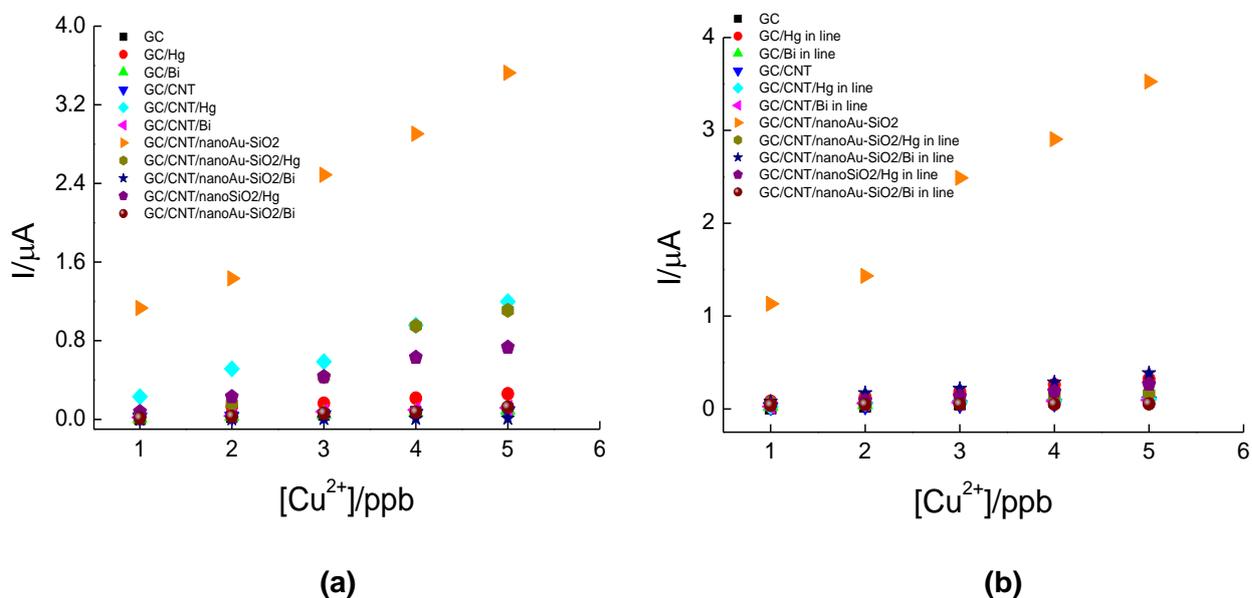
As curvas de calibração analítica para os eletrodos usados na análise de Cu<sup>2+</sup> estão plotados na **Figura 50**, em (a) método comum; (b) método *in line*.

Os eletrodos no método comum mostraram maior sensibilidade que o método *in line*. Quanto a isto é importante abordar que a concentração dos metais utilizada para formação de filme nos métodos é diferente, já que a concentração de Hg<sup>2+</sup> é 10<sup>-</sup>

$3 \text{ mol/L}$  no método comum e  $3,4 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$  no método *in line* e para  $\text{Bi}^{3+} 10^{-6} \text{ mol/L}$  para ambos os métodos.

Na **Figura 50(a)** e **Tabela 7** é observado, que, a mobilização do eletrodo CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> apresenta melhor resposta analítica em ambos os métodos, de acordo com os parâmetros analíticos avaliados. É interessante observar o destaque da inclinação de reta deste eletrodo (ver **Figura 50**).

**Figura 50** – Gráfico comparativo da curva de calibração analítica para análise de  $\text{Cu}^{2+}$  do eletrodo de carbono vítreo e suas modificações com nanomateriais e metais. (a) método comum e (b) método *in line*.



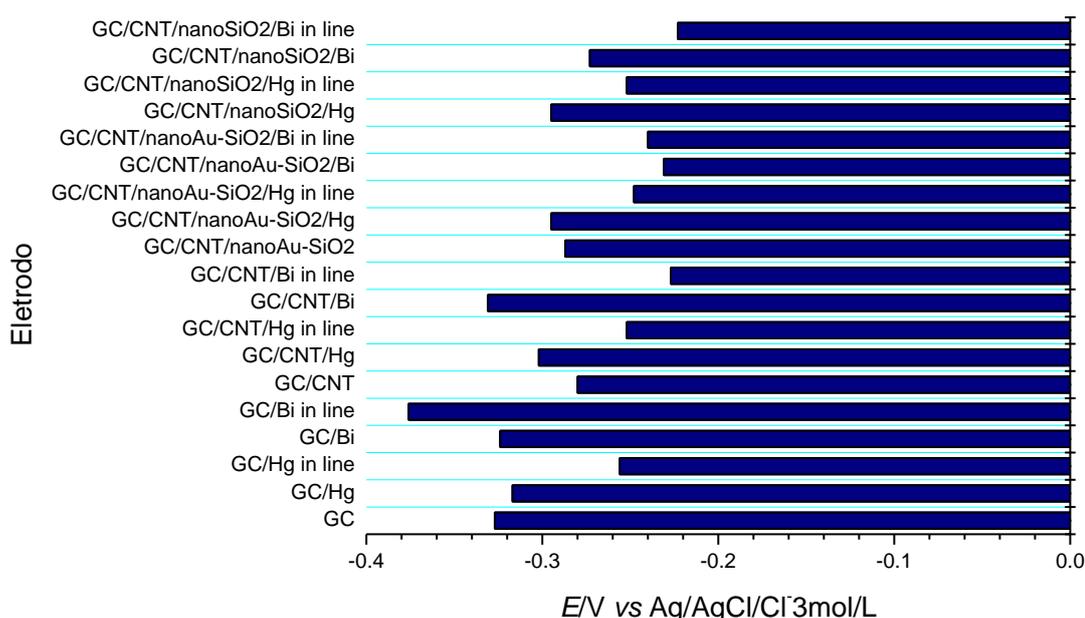
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Analisando o gráfico da **Figura 51**, o método *in line* de um modo geral facilita a oxidação do metal Cu (leva a potencial mais anódico) quando comparado ao método comum, com exceção da redissolução do  $\text{Cu}^{2+}$  nos eletrodos GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> e GC com eletrodeposição de Bi, este último apresenta o potencial mais catódico na oxidação do metal dentre todos os eletrodos em estudo.

Quanto aos metais Hg e Bi usados para eletrodeposição não há predominância de nenhum dos filmes para determinação de potencial mais anódico ou catódico para discursão de qual metal facilita o processo eletroquímico.

O potencial de oxidação nos nanomateriais com/sem eletrodeposição, pelo método comum/*in line* não apresenta destaque para determinação do material que facilita o processo de oxidação, deste modo uma avaliação individual é realizada e a oxidação do metal no eletrodo GC/CNT/Bi pelo método *in line* tem o potencial mais anódico, assim como no eletrodo GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>/Bi pelo método comum.

**Figura 51 – Gráfico comparativo do  $E_{pa}$  para os eletrodos na análise do  $Cu^{2+}$ .**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Com base nas discussões realizadas acima foram determinadas as modificações com melhor desempenho, segundo as figuras de mérito, essas modificações estão em destaque na **Tabela 8**. É observado que de um modo geral o método *in line* diminui o desempenho da eletrodeposição e redissolução do metal na superfície eletródica, quanto aos filmes metálicos o Hg mostrou melhor resposta, por outro lado a modificação do eletrodo de carbono vítreo com CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> sem eletrodeposição de metal mostrou bons resultados, quanto ao coeficiente de correlação linear, sensibilidade, faixa linear, além de ter a melhor repetibilidade entre todas as modificações realizadas.

**Tabela 8 – Figuras de mérito dos eletrodos apresentados anteriormente de acordo com o método utilizado para análise de Pb<sup>2+</sup>.**

Eletrodo	LD (ppb)	LQ (ppb)	r	Equação
GC	0,6608	2,2026	0,9992	y=0,0063+0,0909x
<b>GC/Hg</b>	<b>0,3866</b>	<b>1,2887</b>	<b>0,9996</b>	<b>y=0,0537+0,2328x</b>
GC/Hg in line	0,3026	1,0087	0,9733	y=0,0158+0,0991x
GC/Bi	0,3597	1,1990	0,9949	y=-0,0460+0,0834x
GC/Bi in line	0,3769	1,2565	0,9871	y=0,0013+0,0271x
<b>GC/CNT</b>	<b>0,4454</b>	<b>1,4848</b>	<b>0,9936</b>	<b>y=-0,0164+0,1347x</b>
GC/CNT/Hg	0,8714	2,9045	0,9952	y=0,0069+0,2410x
GC/CNT/Hg in line	0,3587	1,1957	0,9909	y=-0,0119+0,0836x
GC/CNT/Bi	0,3476	1,1587	0,9950	y=-0,0228+0,0863x
GC/CNT/Bi in line	0,0000	0,0000	0,9927	y=-0,0032+0,0104x
<b>GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub></b>	<b>0,4769</b>	<b>1,5898</b>	<b>0,9976</b>	<b>y=0,0708+0,1258x</b>
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Hg	1,0101	3,3670	0,9933	y=0,0178+0,0594x
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Hg in line	0,5935	1,9782	0,9994	y=0,0175+0,1011x
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Bi	0,8772	2,9239	0,9956	y=-0,0123+0,0684x
GC/CNT/nanoAu-SiO <sub>2</sub> /Bi in line	0,4054	1,3513	0,9790	y=-0,0054+0,0111x
<b>GC/CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg</b>	<b>0,4257</b>	<b>1,4191</b>	<b>0,9965</b>	<b>y=-0,0346+0,4228x</b>
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Hg in line	0,5797	1,9323	0,9692	y=0,0549+0,1035x
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Bi	0,3315	1,1049	0,9964	y=-0,0359+0,0905x
GC/CNT/nanoSiO <sub>2</sub> /Bi in line	0,0000	0,0000	0,9593	y=-0,0109+0,0129x

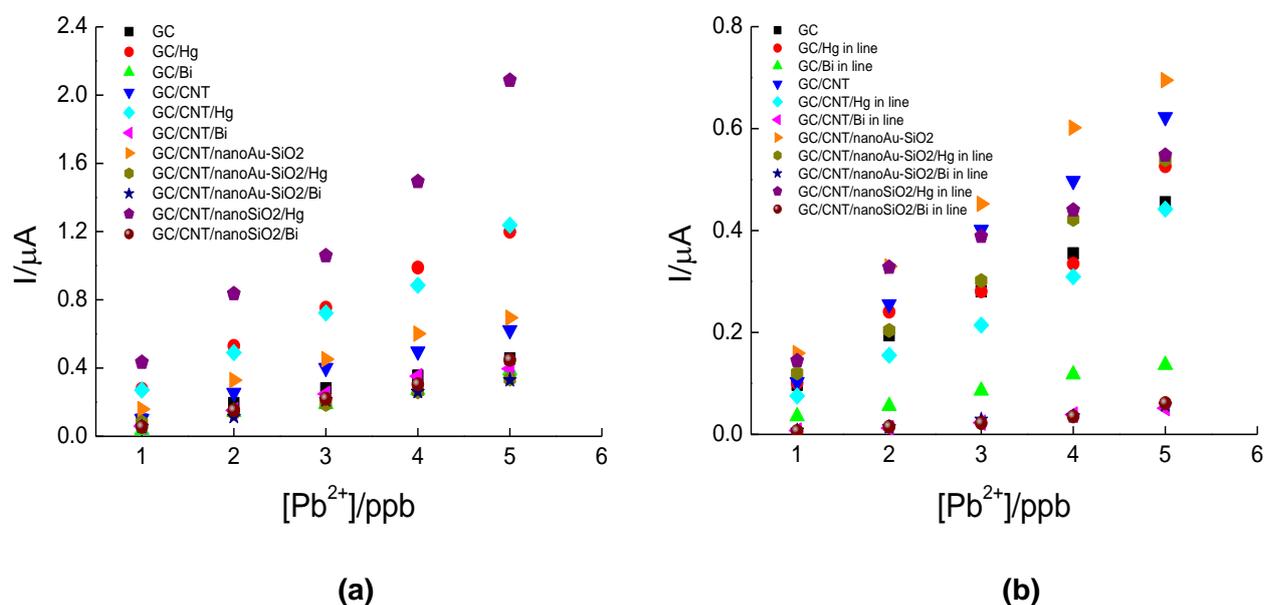
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

As curvas de calibração analítica para os eletrodos usados na análise de Pb<sup>2+</sup> estão plotados na **Figura 52**, em (a) método comum; (b) método *in line*.

Os eletrodos no método comum mostraram maior sensibilidade ao *método in line* e como discutido na análise de Cu<sup>2+</sup> a diferença de concentração dos metais para formação de filme nos métodos pode favorecer aos eletrodos com o filme de Hg<sup>2+</sup> no método comum pela alta concentração. A alta concentração de Hg<sup>2+</sup> para formação de filme no método comum contribui para o desempenho dos eletrodos com este filme como pode ser observado na **Figura 52(a)** e **Tabela 8**. As mobilizações do eletrodo de carbono vítreo com filme de Hg, CNT/nanoSiO<sub>2</sub>/Hg e

CNT/Hg, que mesmo com uma inclinação de reta superior a CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> este é o eletrodo com melhor resposta analítica de acordo com os demais parâmetros analíticos avaliados e tem uma inclinação de reta superior as análises feitas pelo método *in line*, como visto na **Figura 52(b)**.

**Figura 52 – Gráfico comparativo da curva de calibração analítica para análise de Pb<sup>2+</sup> do eletrodo de carbono vítreo e suas respectivas mobilizações com nanomateriais e metais. (a) método comum; (b) método *in line*.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

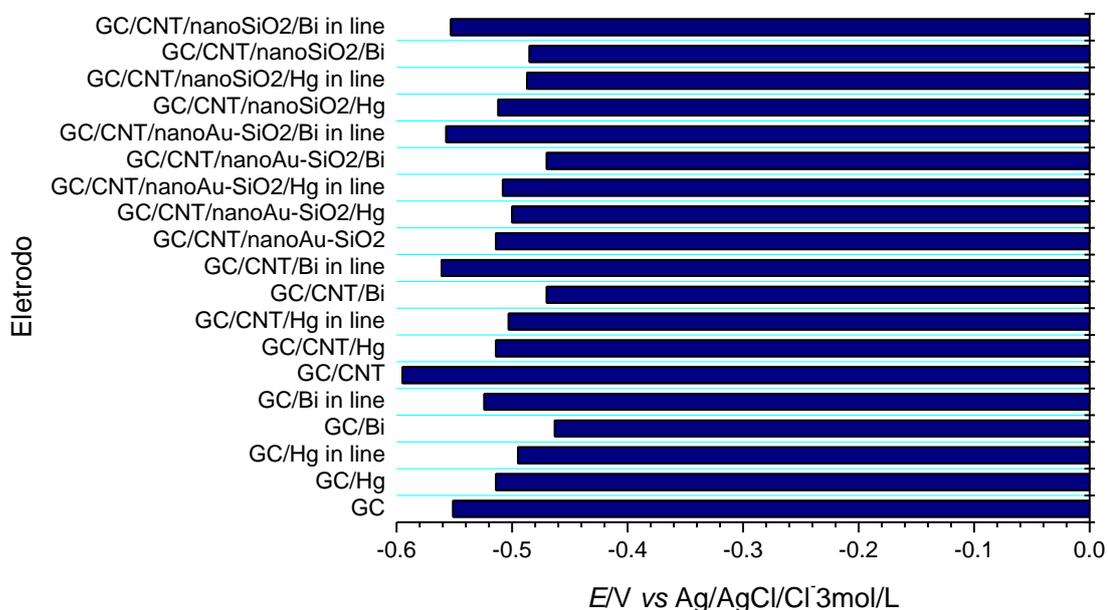
Analisando o gráfico da **Figura 53**, a oxidação do Pb<sup>2+</sup> é favorecida para os eletrodos com o filme de Bi<sup>3+</sup> no método comum, por apresentar potencial mais anódico entre todos os eletrodos em estudo. Por outro lado, a redissolução do Pb<sup>2+</sup> para esses mesmos eletrodos no método *in line* é dificultada por apresentar maior potencial com diferença significativa entre todos os eletrodos avaliados.

A oxidação do Pb<sup>2+</sup> para os eletrodos com o filme de Hg<sup>2+</sup> apresentam comportamento inverso para os eletrodos com filme de Bi<sup>3+</sup>, uma vez que pelo método comum tem oxidação dificultada por apresentar potencial mais catódico que no método *in line*.

O nanotubo de carbono é o substrato com potencial de oxidação do metal mais catódico, já as nanopartículas de ouro e de sílica apresentam potenciais

anódicos facilitando a oxidação, com exceção dos já ditos eletrodos com eletrodeposição do metal  $\text{Bi}^{3+}$  no método *in line*.

**Figura 53 – Gráfico comparativo do  $E_{pa}$  para os eletrodos na análise do  $\text{Pb}^{2+}$ .**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

No estudo do metal  $\text{Pb}^{2+}$  o eletrodo GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> mostrou melhor resposta e essa boa eletroatividade é observada na **Figura 26** através do mapeamento dessa superfície. Ainda neste estudo a eletrodeposição do Hg se destacou comparando ao Bi o que pode ser observado nas **Figuras 24 e 25** a melhor eletroatividade do Hg.

Na análise com o metal  $\text{Cu}^{2+}$ , ambos os metais Hg e Bi se destacaram, uma vez que o mapeamento da superfície apresentados acima mostraram eletroatividade. Nesta análise a melhor resposta de corrente foi do eletrodo CNT/nanoSiO<sub>2</sub>, o qual não apresenta estudo morfológico da sua superfície, mas que são umas das perspectivas deste trabalho.

O método *in line* mesmo não mostrando um bom desempenho em relação ao método comum quanto à linearidade das curvas e sensibilidade, esse tem mostrado resultados de LD, LQ similares ao método comum; por outro lado, as curvas de calibração analítica mostram relação diretamente proporcional da concentração versus corrente de pico; e apresenta potencial de pico anódico menos negativo

facilitando a oxidação; além de ser um método que não necessita da preparação do eletrodo na formação do filme, uma vez que este é formado juntamente com a eletrodeposição do analito durante a análise eletroquímica. Deste modo, é um método promissor para estudo de metais.

#### 5.4 Estudo comparativo do método eletroanalítico com métodos da literatura

Várias metodologias têm sido propostas para a determinação de espécies metálicas em água, por vários pesquisadores.

A **Tabela 9** mostra trabalhos da literatura, incluindo o estudo apresentado nessa dissertação focando a determinação das espécies metálicas  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  pela Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial (DPASV).

Ao comparar os trabalhos apresentados na literatura com o estudo atual, alguns destes apresentam melhor resposta, como por exemplo, o trabalho de CARVALHO et al. Isto se deve, além da alta concentração usada dos metais 10, 20, 30  $\mu g L^{-1}$ , que no presente trabalho é de 1-5  $\mu g L^{-1}$ , se deve também a alta concentração do metal eletrodepositado, no caso dos eletrodos com formação de filme metálico, que usa 25 $mgL^{-1}$  para o Hg e 0,5 $mgL^{-1}$  para Bi, uma vez que neste trabalho é usado para Hg 1000 $\mu gL^{-1}$  e Bi 400 $\mu gL^{-1}$ . Por outro lado, o estudo de ALVESA et al apresenta valores de LD similares ao do atual estudo.

**Tabela 9 – Trabalhos da literatura com metodologias realizadas pela técnica de Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial – DPASV para determinação dos íons metálicos  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ .**

Referência	Espécies	Eletrólito	Eletrodo trabalho vs referência	Potencial e tempo de deposição	LD ( $\mu gL^{-1}$ )
CARVALHO et al, 2007	$Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e $Tl^+$	HCl 0,1M	GC com HgF 25 $mgL^{-1}$ e BiF 0,5 $mgL^{-1}$ vs Ag/AgCl	-1,4 V em 60s	$Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ , $Cd^{2+}$ e $Tl^+$ , respectivamente, MFE 0,10; 0,15; 0,050; e 0,70; BiFE 0,060; ---; 0,043 e 5,10.
DORNELLAS, 2008	$Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Cd^{2+}$	HCl 0,1M	GC com HgF vs. Ag/AgCl	-0,9 V em 300s	$Pb^{2+}$ , $Cu^{2+}$ e $Cd^{2+}$ , respectivamente 0,13;

					0,35 e 0,13.
CESARINO, 2009	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Hg <sup>2+</sup>	KCl pH 3	Pasta de carbono modificada com BTPSBA <sup>(*)</sup> vs ECS	-1,1 V em 300s	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Hg <sup>2+</sup> , respectivamente, 8,28; 12,7; 50,4 e 80,4.
TONIETTO, 2010	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup>	HNO <sub>3</sub> 0,01M	HMDE vs Ag/AgCl	-1,2 V em 300s	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Cd <sup>2+</sup> e Zn <sup>2+</sup> , respectivamente, 0,10; 0,04; 0,03 e 0,22.
ALVESA et al, 2011	Pb <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> e Hg <sup>2+</sup>	HCl 0,1 M com NaCl 0,5 M	Au vs Ag/AgCl	-1,2 V em 32s	Pb <sup>2+</sup> , As <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> e Hg <sup>2+</sup> , respectivamente, 0,2; 0,07; 0,4 e 0,07.
Autor desta dissertação, 2012	Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup>	HCl 0,1 M	GC/CNT/nano Au-SiO <sub>2</sub> vs Ag/AgCl	-0,8 V em 300s	Pb <sup>2+</sup> e Cu <sup>2+</sup> , respectivamente, 0,47 e 0,34.

<sup>(\*)</sup> BTPSBA – sílica SBA – 15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

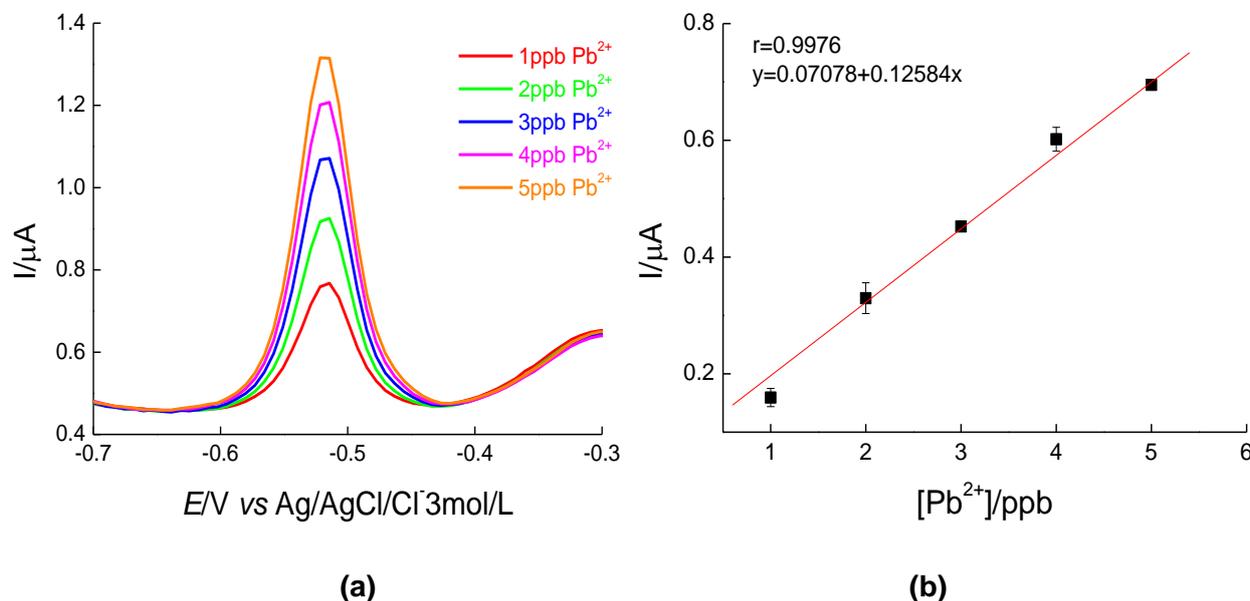
## 5.5 Otimização do sistema eletroanalítico

O sistema eletroanalítico é influenciado por diferentes parâmetros operacionais, como por exemplo, os selecionados para estudo neste trabalho, eletrólito suporte, pH do meio e tempo de pré-concentração do analito.

O estudo de otimização, foi realizado nas mesmas condições experimentais feitas para a identificação do melhor eletrodo, sendo este o eletrodo GC/NTC/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, utilizado para otimização do sistema. Para este estudo foi escolhido a determinação do íon Pb<sup>2+</sup>.

Levando em consideração os fatores que foram avaliados, as condições experimentais que foram mantidas foram o eletrólito suporte HCl, pH 1 e tempo de pré-concentração de 300s, estes fatores só foram alterados quando estiveram em estudo de otimização. A **Figura 54** mostra a resposta eletroanalítica para determinação do Pb<sup>2+</sup> nas condições anteriormente apresentadas, a qual será utilizada como referência para comparação às respostas no estudo das condições ótimas.

**Figura 54 – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em HCl pH 1, com tempo de pré-concentração de 300s. (a) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (b) Curva analítica para Pb<sup>2+</sup>.**

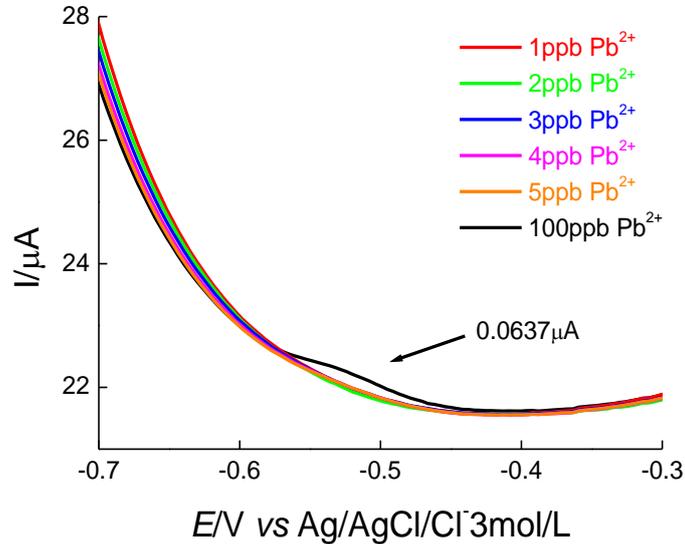


Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Para otimização do eletrólito suporte, foram levados em consideração os eletrólitos frequentemente usados, dentre os quais, os ácidos minerais **HCl e HNO<sub>3</sub>** e **tampões fosfato e acetato**, que segundo, MAYS (2009) apresentam a seguinte participação em análises de metais 42,4%, 11,9%, 11,9%, 5,1%, respectivamente. Segundo, os resultados das análises voltamétricas de pulso diferencial por redissolução anódica, o melhor eletrólito suporte é o HCl, de acordo com os resultados seguintes.

Nas análises com o eletrólito suporte HNO<sub>3</sub> 0,1 mol L<sup>-1</sup> não foi possível obter o sinal de redissolução em concentrações níveis traço apenas em alta concentração, como por exemplo, 100ppb e com corrente de pico anódico pequena,  $I_{p_a} = 0,0637 \mu A$  (**Figura 55**).

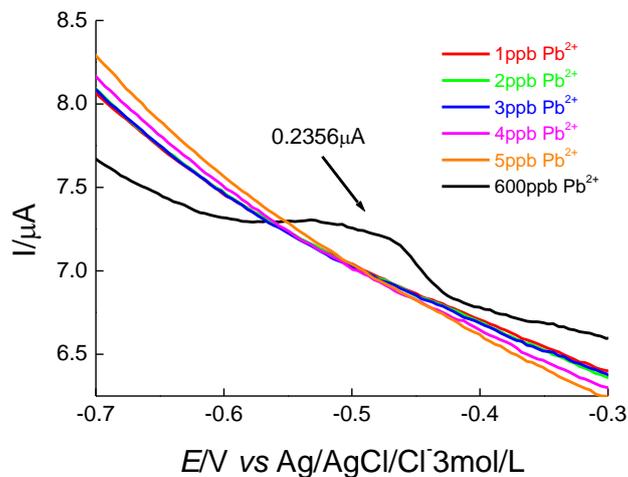
**Figura 55 – Voltamograma para  $Pb^{2+}$  na análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em HNO<sub>3</sub> pH 1 com tempo de pré-concentração de 300s.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Em tampão fosfato, como eletrólito suporte, não foi possível obter o sinal de redissolução em concentrações baixas apenas em concentrações, como por exemplo, 600ppb e com corrente de pico anódico,  $I_{p_a} = 0,2356\mu A$  (Figura 56).

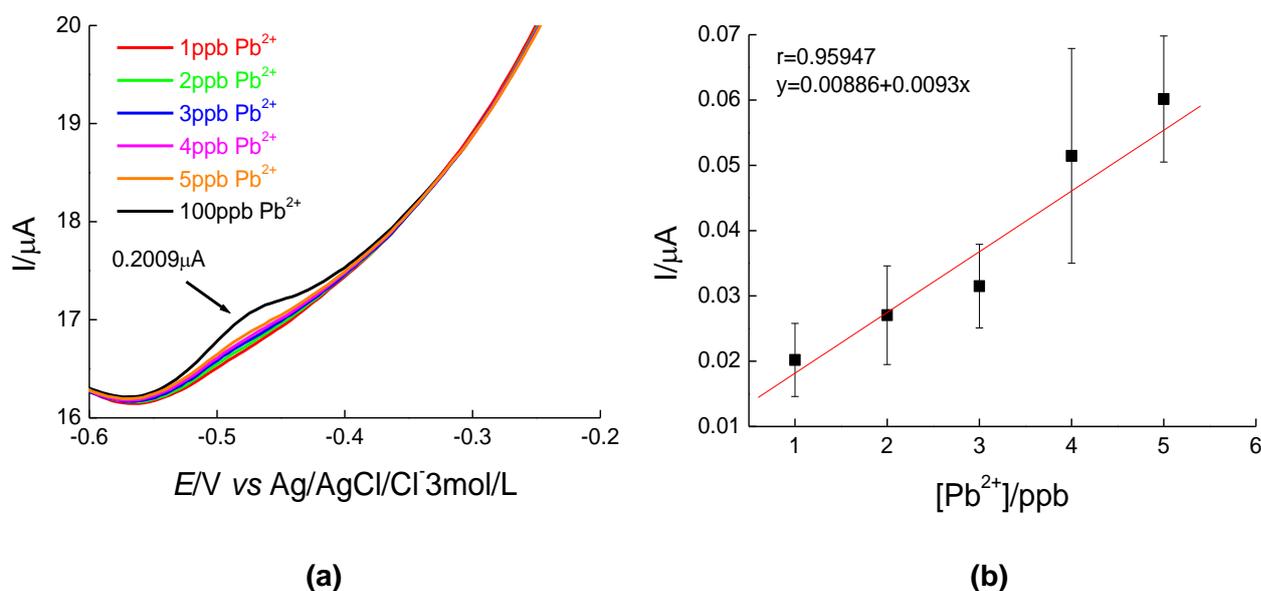
**Figura 56 – Voltamograma para  $Pb^{2+}$  na análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em tampão fosfato pH 6,82 com tempo de pré-concentração de 300s.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

O tampão acetato, como eletrólito suporte, mostrou sinal da corrente do pico anódico baixa, e não é apresentada boa repetibilidade nesse estudo, além da correlação entre os pontos não ser adequada com  $r= 0,95947$  (**Figura 57**).

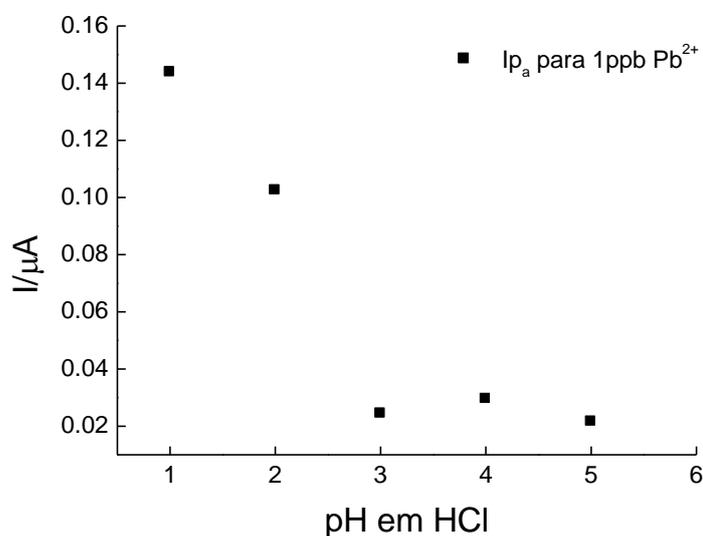
**Figura 57 – Análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em tampão acetato pH 4,47 com tempo de pré-concentração de 300s. (a) Voltamograma para Pb<sup>2+</sup>; (b) Curva de calibração analítica para Pb<sup>2+</sup>.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

Para investigar qual o melhor pH no estudo, a variação de pH foi realizada na faixa de **1 - 5**, em HCl como eletrólito suporte já analisado. Para o estudo comparativo foram utilizados os resultados para concentração de 1ppb, e de acordo com a curva analítica na **Figura 58**, de um modo geral, o aumento de pH diminui a corrente do sinal de redissolução do metal, deste modo determina-se o pH 1 como o melhor, uma vez que amostras aquosas só podem ser conservadas em solução fortemente ácida para evitar a mudança do estado de oxidação do metal e manter os íons em solução.

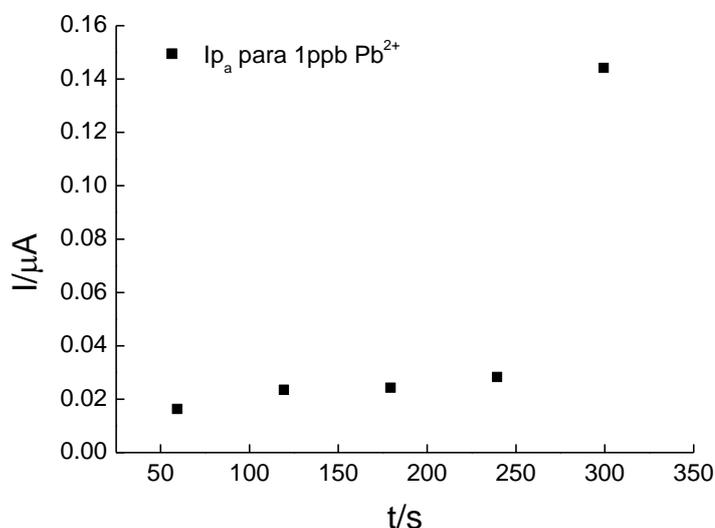
**Figura 58 – Curva analítica para  $Pb^{2+}$  na análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em HCl variando pH de 1 a 5 com tempo de pré-concentração de 300s.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

E como objetivo de uma técnica de análise de rotina, apesar da vantagem de custo da instrumentação eletroquímica, o tempo de análise é importante, por esse motivo será realizada a otimização do tempo de análise em **60s, 120s, 180s, 240s e 300s** e para comparar a resposta de corrente, os resultados para a concentração de 1ppb serão usados. Os tempos de pré-concentração trabalhados mostraram bons resultados, mas o correspondente a 300s apresenta um salto de corrente, o que é importante em uma análise simultânea em determinação de metais para que os sinais estejam bem resolvidos.

**Figura 59 – Curva analítica para  $Pb^{2+}$  na análise por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em HCl pH 1 com variação de tempo de pré-concentração de 60s a 300s.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

## 5.6 Determinação simultânea das espécies $Cu^{2+}$ e $Pb^{2+}$ e Estudo de interferentes.

### 5.6.1 Determinação simultânea

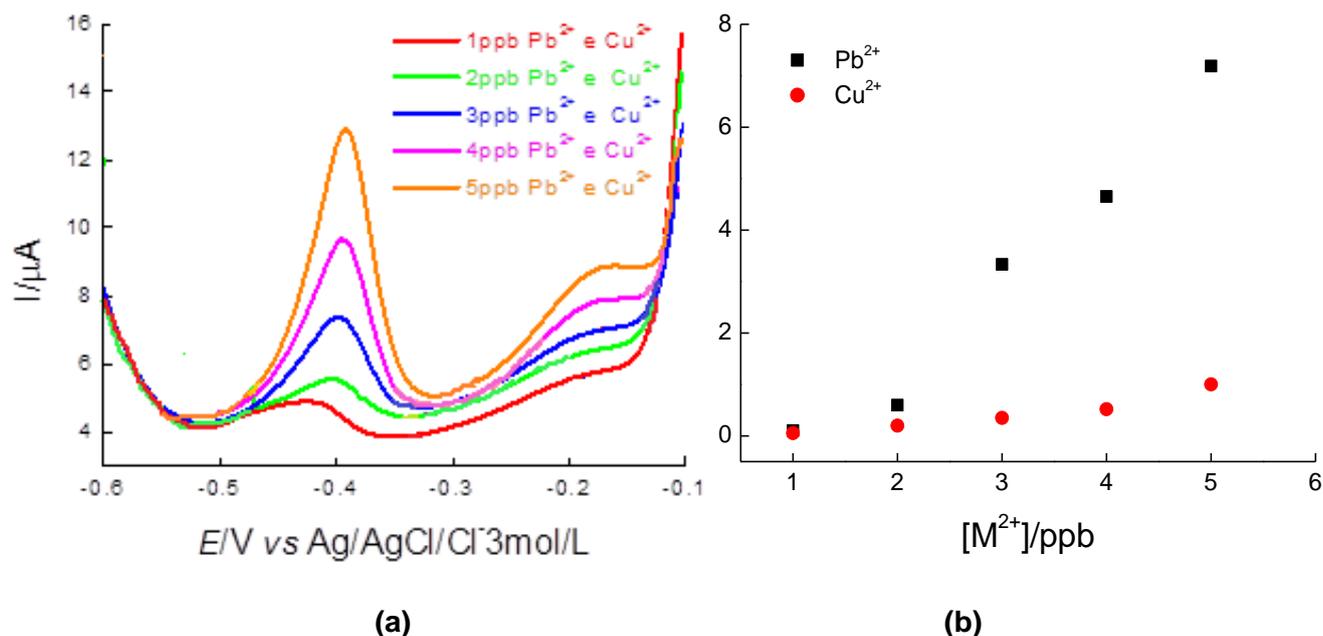
De acordo com o estudo eletroquímico para identificação do melhor nanomaterial, na determinação dos íons metálicos  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , o eletrodo de GC/NTC/nanoAu-SiO<sub>2</sub> apresentou bom desempenho, e adicionalmente apresentou boa eletroatividade, segundo a análise morfológica da superfície eletródica pela Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM), de tal modo, que este eletrodo foi utilizado para a determinação simultânea das espécies em estudo.

O voltamograma da determinação simultânea de  $Cu^{2+}$  e  $Pb^{2+}$ , de acordo com a **Figura 60 (a)**, mostrou do mesmo modo, como na determinação individual, que o sinal redox,  $I_{p_a}$ , é diretamente proporcional à concentração dos metais. E o mesmo perfil do sinal, sendo para o  $Cu^{2+}$  mais alargado e para o  $Pb^{2+}$  mais estreito.

O sinal de redissolução mostrou deslocamento do  $E_{p_a}$  para ambos os metais, quando na determinação individual mostrado na **Figura 39 a e c**, o  $E_{p_a}$  para o  $Cu^{2+}$  é de aproximadamente em -0,287 V e para o  $Pb^{2+}$  aproximadamente -0,514 V, na

análise simultânea para o  $\text{Cu}^{2+}$  é aproximadamente  $-0,203\text{ V}$  e para o  $\text{Pb}^{2+}$  é aproximadamente  $-0,396\text{ V}$ , favorecendo a oxidação das espécies metálicas.

**Figura 60 – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> (a) Voltamograma; (b) Curva de calibração analítica, para  $\text{Pb}^{2+}$   $r=0,9827$ ;  $y = -2,2917+1,8224x$ ; para  $\text{Cu}^{2+}$   $r=0,9571$ ;  $y = -0,2395+0,2215x$ .**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

### 5.6.2 Estudo de interferentes

Interferentes são substâncias que afetam positiva ou negativamente a grandeza da medida final de um método químico-analítico quantitativo. O estudo de interferências foi realizado em mesmas condições da análise simultânea, com as seguintes espécies usadas como possíveis interferentes:  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  em concentrações dez vezes maior que a concentração dos analitos,  $\text{Na}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$  em concentrações cem vezes maior que a concentração dos analitos e  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  em concentrações mil vezes maior que a concentração dos analitos.

#### 5.6.2.1 Determinação dos íons $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ com o Cádmiu ( $\text{Cd}^{2+}$ ) como interferente.

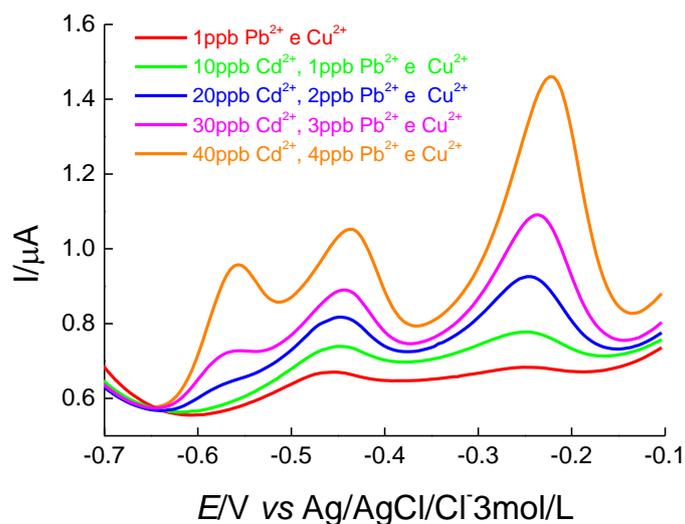
A presença de íons cádmio no sistema eletroanalítico em determinação dos íons chumbo e cobre, leva à formação de um composto intermetálico em  $E_{p_a}$

aproximadamente  $-0,573$  V, e de acordo com a **Figura 61** há um aumento de corrente no sinal de redissolução de ambos os metais, pois ao adicionar 10ppb de cádmio a 1ppb de chumbo e cobre, a corrente de pico anódica para os metais aumenta ao comparar com o sinal destes em 1ppb antes da adição deste interferente, e para o cobre este aumento de sinal de corrente é maior, além de apresentar uma feição menos alargada.

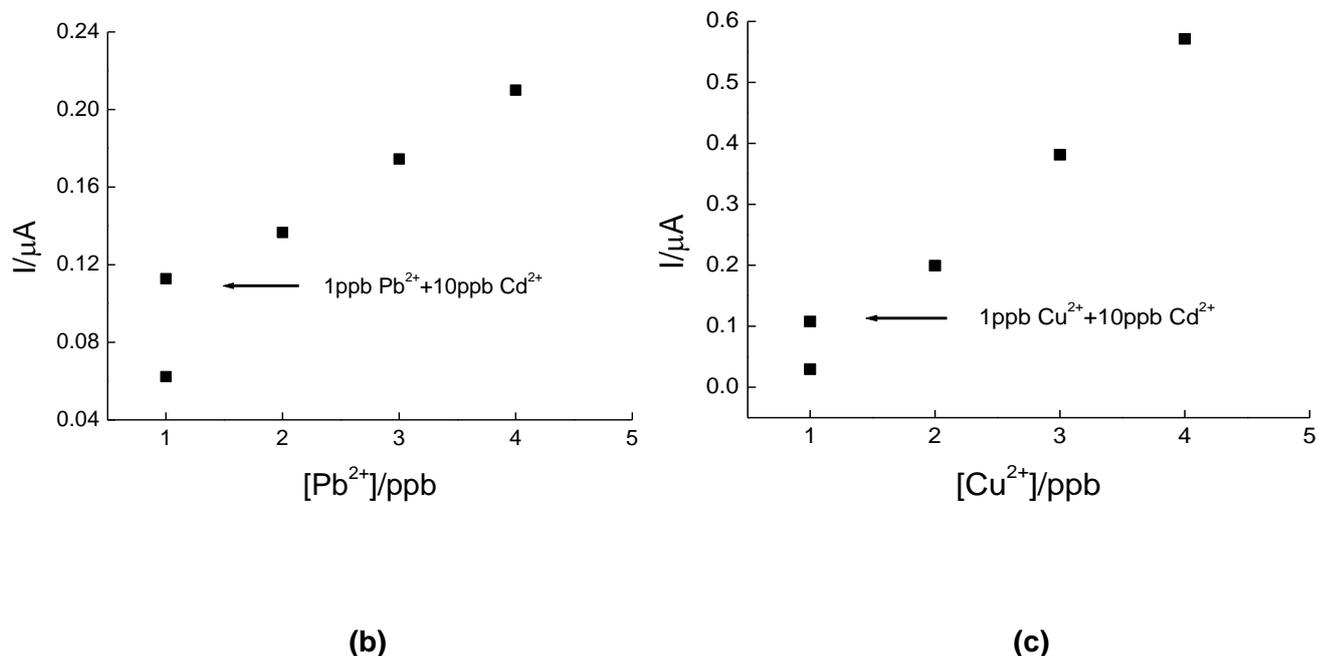
Segundo o  $E_{p_a}$  na determinação simultânea (**Figura 60 (a)**), o  $E_{p_a}$  para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  em presença de  $Cd^{2+}$  está deslocado sutilmente para potencial mais catódico, com valores, respectivamente,  $-0,450$  V e  $-0,252$  V, ver **Figura 61 (a)**.

Embora a presença de cádmio tenha feito alterações ao sinal de redissolução de chumbo e cobre, estas são sutis e não interferem significativamente, permitindo caracterizar o sinal de ambos metais, os quais estão separados em boa resolução. A interferência pode ser acentuada na análise quantitativa, devido ao aumento da intensidade de corrente para os metais, como já foi discutido.

**Figura 61** – Determinação simultânea dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $Cd^{2+}$  como interferente em concentração 10 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , respectivamente.



(a)



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

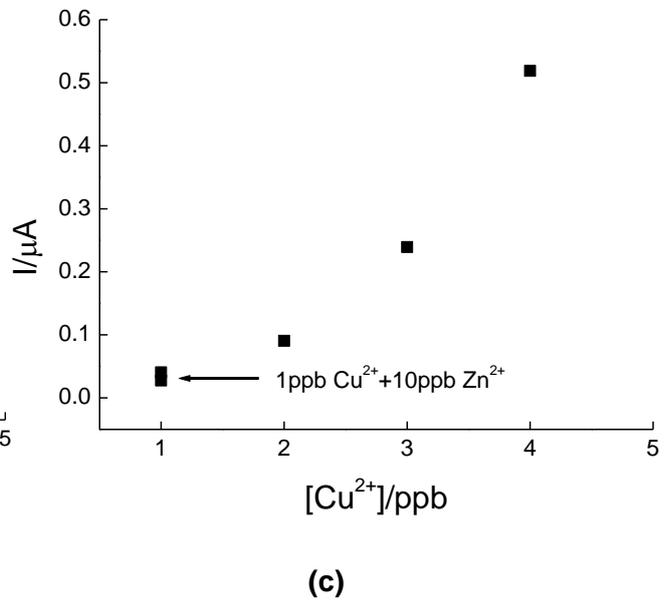
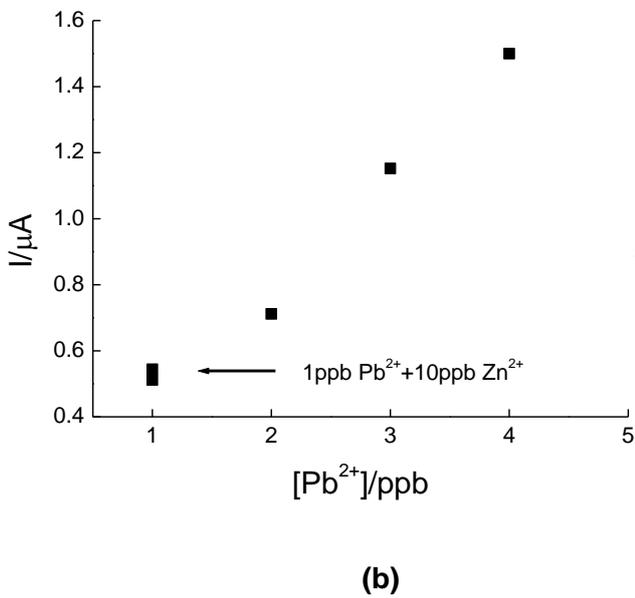
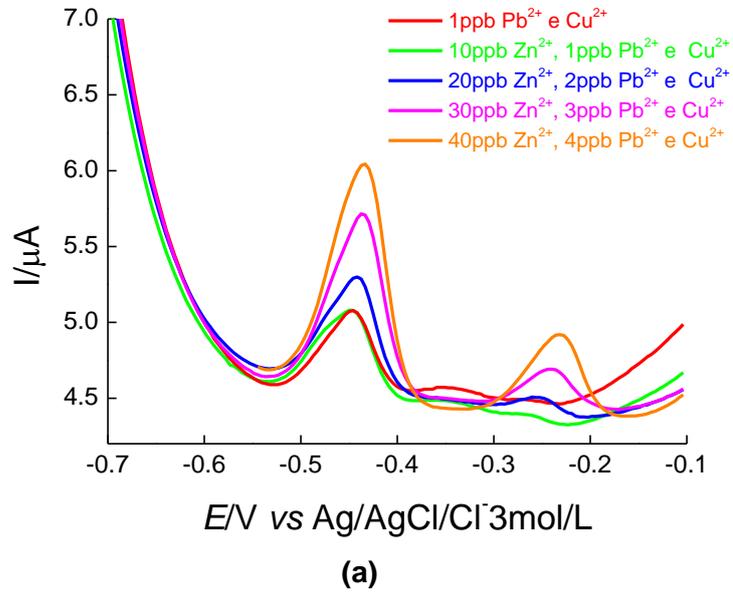
#### 5.6.2.2 Determinação dos íons $Pb^{2+}$ e $Cu^{2+}$ com o Zinco ( $Zn^{2+}$ ) como interferente.

A presença de íons zinco no sistema eletroanalítico em determinação dos íons chumbo e cobre, não interfere significativamente, uma vez que o sinal de redissolução para os dois metais é diretamente proporcional a concentração e permanecendo com a feição característica.

Em presença de  $Zn^{2+}$ , o  $E_{pa}$  para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  desloca sutilmente para potencial mais catódico, com valores, respectivamente, -0,433 V e -0,236 V, ver **Figura 62 (a)**, de acordo com o  $E_{pa}$  na determinação simultânea (**Figura 60 (a)**).

Deste modo, os íons chumbo e cobre podem ser caracterizados e quantificados sem interferência, uma vez que, o sinal de oxidação para ambos metais não varia significativamente com adição de 10ppb do íon interferente  $Zn^{2+}$  a 1ppb de  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , de acordo com a **Figura 62**.

Figura 62 – Determinação simultânea dos íons  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $Zn^{2+}$  como interferente em concentração 10 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ , respectivamente.



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

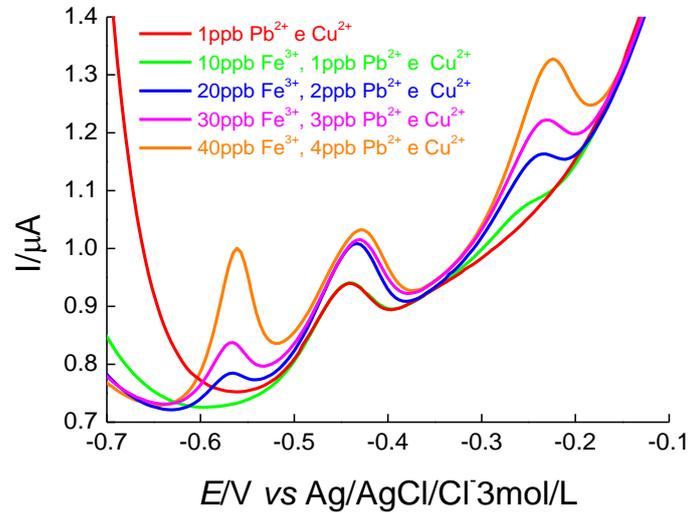
### 5.6.2.3 Determinação dos íons $Pb^{2+}$ e $Cu^{2+}$ com o Ferro ( $Fe^{3+}$ ) como interferente.

A presença de íons ferro no sistema eletroanalítico em determinação dos íons chumbo e cobre, leva à formação de um composto intermetálico em  $E_{p_a}$  aproximadamente  $-0,578$  V, e de acordo com a **Figura 63** há um aumento de corrente no sinal de redissolução de ambos os metais, pois ao adicionar 10ppb de ferro a 1ppb de chumbo e cobre, a corrente de pico anódica para os metais aumenta ao comparar com o sinal destes em 1ppb antes da adição deste interferente, e para o chumbo este aumento de sinal de corrente é significativo na segunda adição, quando há 2ppb de  $Pb^{2+}$  e 20ppb de  $Fe^{3+}$ , e nas adições subsequentes a intensidade de corrente é praticamente constante, interferindo consideravelmente no sinal de oxidação para determinação do chumbo.

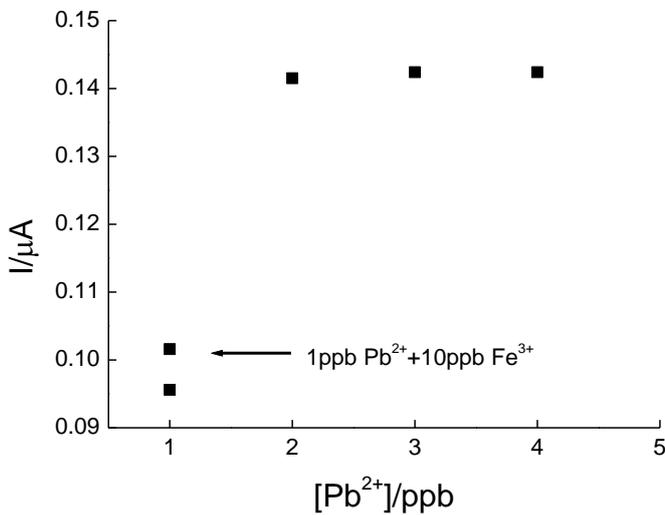
Por outro lado, o íon cobre apresenta sinal de redissolução diretamente proporcional a concentração e permanecendo com a feição característica. E segundo o  $E_{p_a}$  na determinação simultânea (**Figura 60 (a)**), o  $E_{p_a}$  para  $Pb^{2+}$  e  $Cu^{2+}$  em presença de  $Fe^{3+}$  está deslocado sutilmente para potencial mais catódico, com valores, respectivamente,  $-0,450$  V e  $-0,256$  V, ver **Figura 63 (a)**. Potenciais estes, com valor praticamente idênticos quando zinco está presente como possível interferente.

Embora a presença de ferro tenha feito alterações ao sinal de redissolução de chumbo, ainda assim é possível caracterizar o sinal de ambos metais, os quais estão separados em boa resolução. A interferência pode ser acentuada na análise quantitativa, devido ao aumento da intensidade de corrente para os metais, principalmente para chumbo, como já foi discutido, apresenta um aumento considerável em 2ppb e em concentrações maiores não é possível obter sinal de oxidação diretamente proporcional.

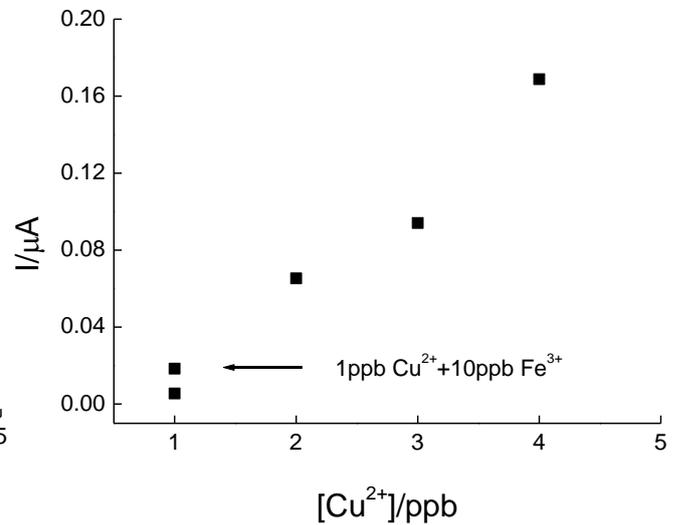
**Figura 63** – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{Fe}^{3+}$  como interferente em concentração 10 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

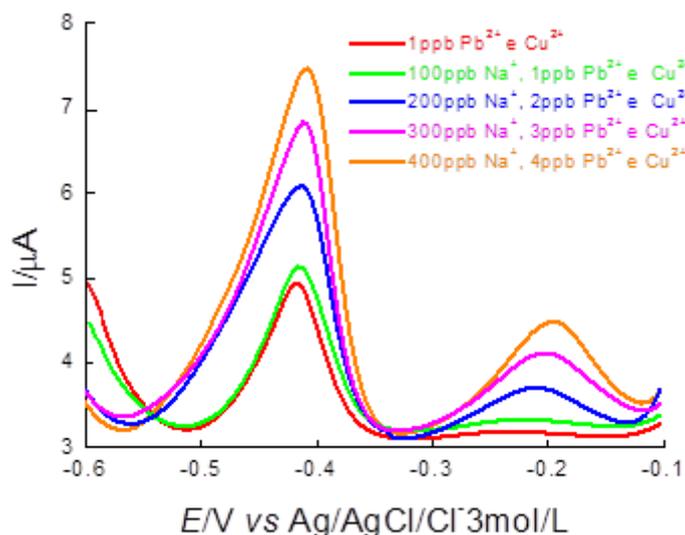
#### 5.6.2.4 Determinação dos íons $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ com o Sódio ( $\text{Na}^+$ ) como interferente.

A presença de íons sódio no sistema eletroanalítico em determinação dos íons chumbo e cobre, não interfere significativamente, uma vez que o sinal de redissolução para os dois metais é diretamente proporcional a concentração e permanecendo com a feição característica.

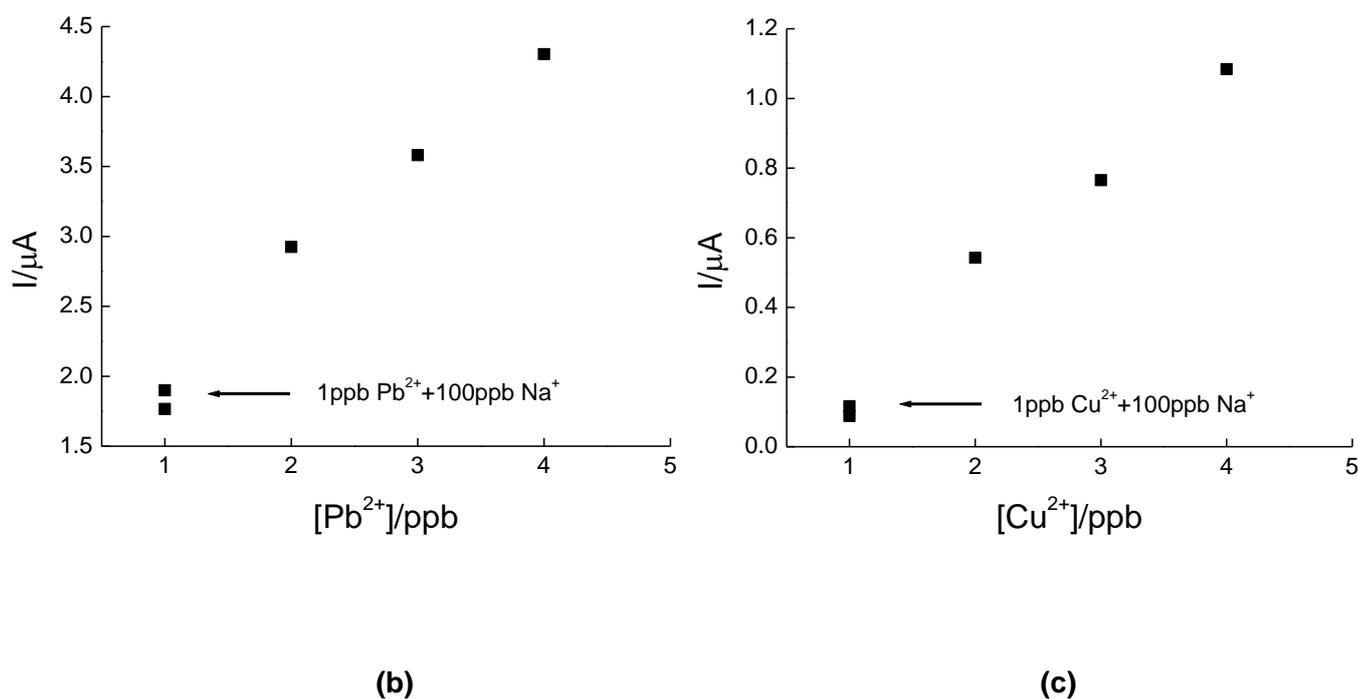
Em presença de  $\text{Na}^+$ , o  $E_{p_a}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , apresenta deslocamento sutil para potencial mais catódico, com valores, respectivamente,  $-0,413\text{ V}$  e  $-0,207\text{ V}$ , ver **Figura 64 (a)**, de acordo com o  $E_{p_a}$  na determinação simultânea (**Figura 60 (a)**).

Deste modo, os íons chumbo e cobre podem ser caracterizados e quantificados sem interferência, uma vez que, o sinal de oxidação para ambos os metais não varia significativamente com adição de 100ppb do íon interferente  $\text{Na}^+$  a 1ppb de  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , de acordo com a **Figura 64**.

**Figura 64** – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{Na}^+$  como interferente em concentração 100 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.



(a)



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

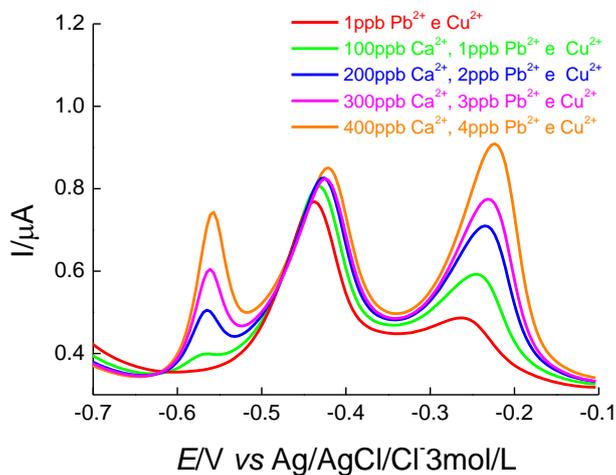
#### 5.6.2.5 Determinação dos íons Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> com o Cálcio (Ca<sup>2+</sup>) como interferente.

A presença de íons cálcio no sistema eletroanalítico em determinação dos íons chumbo e cobre, leva à formação de um composto intermetálico em  $E_{p_a}$  aproximadamente  $-0,561$  V, e de acordo com a **Figura 65** há um aumento de corrente no sinal de redissolução de ambos os metais, pois ao adicionar 100ppb de cálcio a 1ppb de chumbo e cobre, a corrente de pico anódica para os metais aumenta ao comparar com o sinal destes em 1ppb antes da adição de Ca<sup>2+</sup>, e para o cobre este aumento de sinal de corrente é maior.

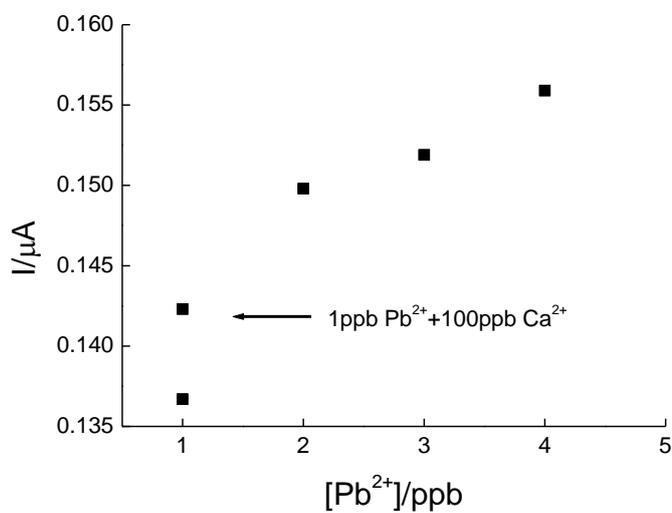
Segundo o  $E_{p_a}$  na determinação simultânea (**Figura 60 (a)**), o  $E_{p_a}$  para Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> em presença de Ca<sup>2+</sup> está deslocado sutilmente para potencial mais catódico, com valores, respectivamente,  $-0,421$  V e  $-0,227$  V, ver **Figura 65 (a)**.

Embora a presença de cálcio tenha feito alterações ao sinal de oxidação de chumbo e cobre, é possível caracterizar o sinal de ambos metais, os quais estão separados em boa resolução. A interferência pode ocorrer na análise quantitativa, devido ao aumento da intensidade de corrente para os metais em presença de Ca<sup>2+</sup>.

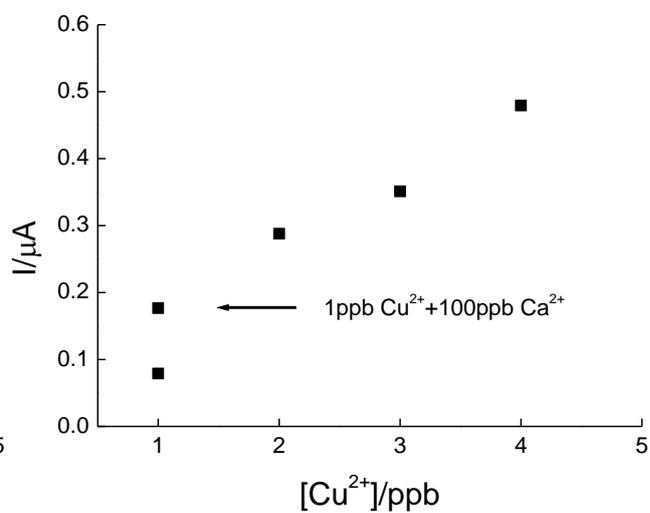
**Figura 65** – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{Ca}^{2+}$  como interferente em concentração 100 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

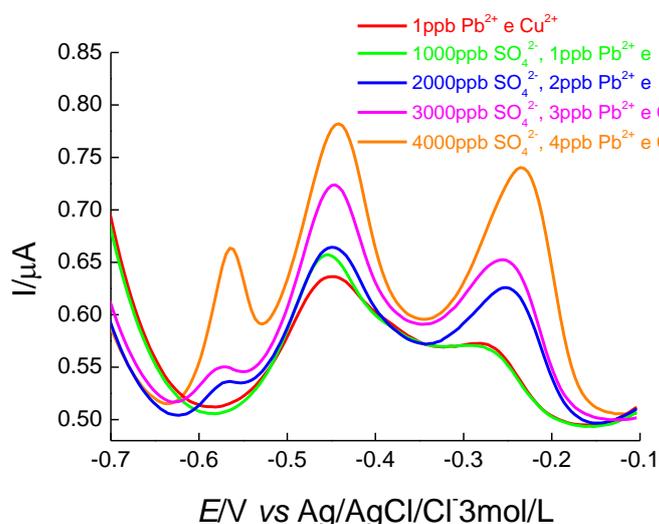
### 5.6.2.6 Determinação dos íons $\text{Pb}^{2+}$ e $\text{Cu}^{2+}$ com o Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) como interferente

A presença de íons sulfato no sistema eletroanalítico em determinação dos íons chumbo e cobre, leva à formação de um composto intermetálico em  $E_{p_a}$  aproximadamente  $-0,561\text{ V}$ , e de acordo com a **Figura 66** há um aumento no sinal de redissolução do íon chumbo, pois ao adicionar 1000ppb de sulfato a 1ppb de chumbo, o sinal de pico anódico aumenta ao comparar com o sinal deste em 1ppb antes da adição deste interferente e para o cobre, o sinal de oxidação não varia significativamente com adição de 1000ppb do íon interferente a 1ppb deste metal.

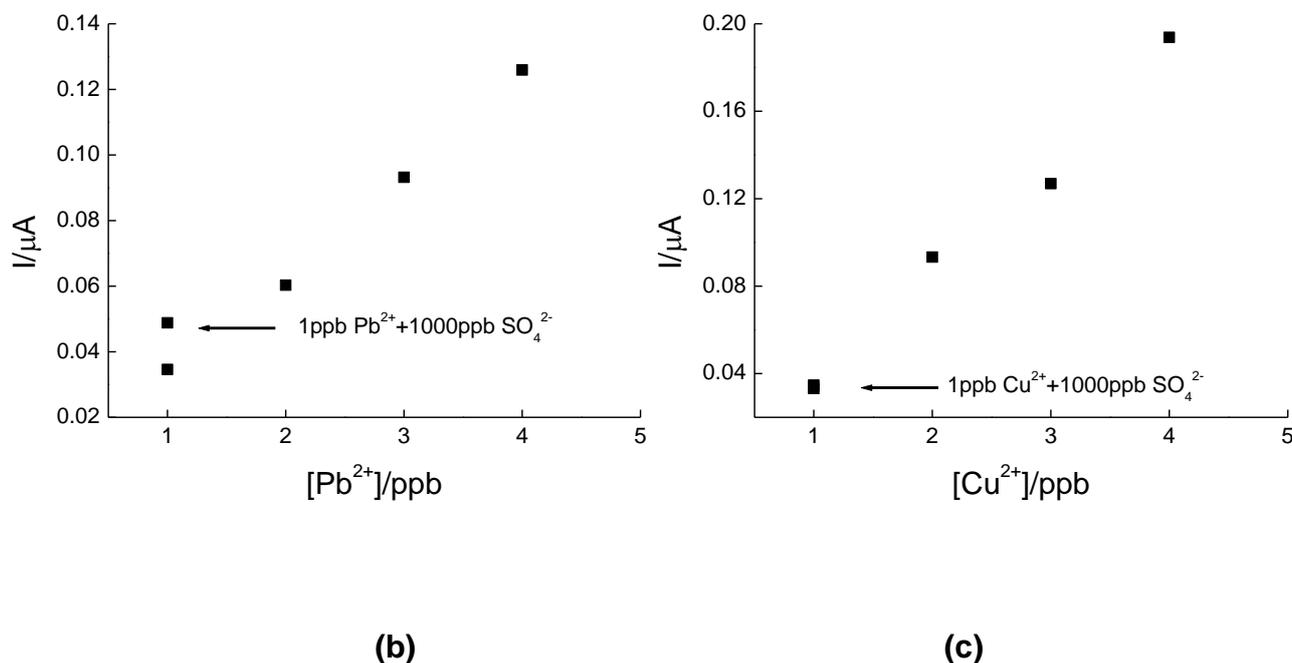
Segundo o  $E_{p_a}$  na determinação simultânea (**Figura 60 (a)**), o  $E_{p_a}$  para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  em presença de  $\text{SO}_4^{2-}$  está deslocado sutilmente para potencial mais catódico, com valores, respectivamente,  $-0,450\text{ V}$  e  $-0,248\text{ V}$ , ver **Figura 66 (a)**.

Embora a presença de sulfato tenha feito alterações ao sinal de redissolução de chumbo e cobre, estas são sutis e não interferem significativamente, permitindo caracterizar o sinal de ambos metais, os quais estão separados em boa resolução. A interferência pode ser acentuada na análise quantitativa para o chumbo, devido ao aumento da intensidade de corrente em presença de  $\text{SO}_4^{2-}$ , como já foi discutido.

**Figura 66 – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{SO}_4^{2-}$  como interferente em concentração 1000 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.**



(a)



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

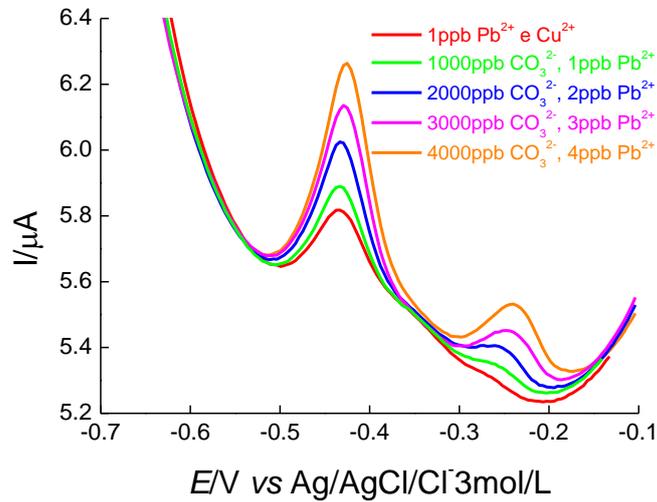
#### 5.6.2.7 Determinação dos íons Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> com o Carbonato (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) como interferente.

A presença de íons carbonato no sistema eletroanalítico em determinação dos íons chumbo e cobre, de acordo com a **Figura 67** aumenta o sinal de redissolução de ambos os metais, pois ao adicionar 1000ppb de carbonato a 1ppb de chumbo e cobre, o sinal de pico anódico para os metais aumenta ao comparar com o sinal destes em 1ppb antes da adição deste interferente.

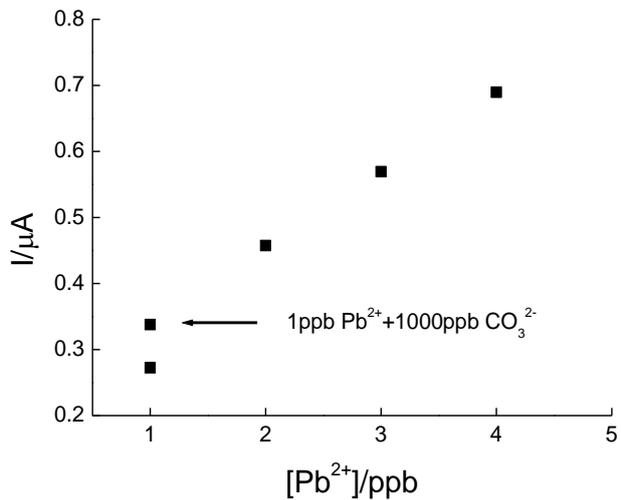
Em presença de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, o E<sub>p</sub><sub>a</sub> para Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> desloca sutilmente para potencial mais catódico, com valores, respectivamente, -0,425 V e -0,240 V, ver **Figura 67 (a)**, de acordo com o E<sub>p</sub><sub>a</sub> na determinação simultânea (**Figura 60 (a)**).

Embora a presença de carbonato tenha feito alterações ao sinal de oxidação de chumbo e cobre, é possível caracterizar o sinal de ambos metais, os quais estão separados em boa resolução. A interferência pode ocorrer na análise quantitativa para ambos os metais, devido ao aumento de corrente em presença de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>.

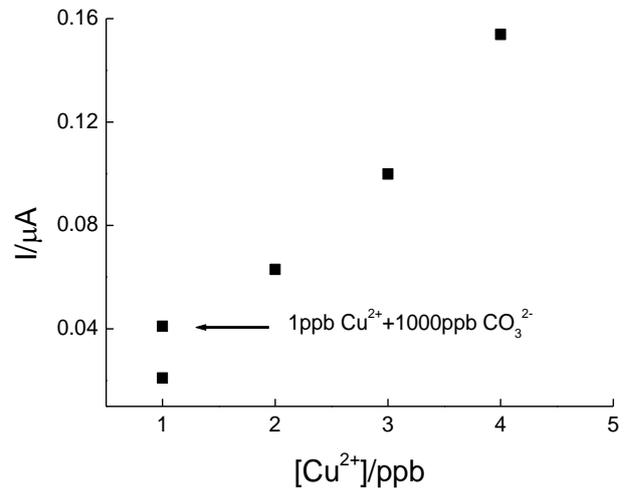
Figura 67 – Determinação simultânea dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, com o íon  $\text{CO}_3^{2-}$  como interferente em concentração 1000 vezes maior que os analitos (a) Voltamograma; (b) e (c) Curva de calibração analítica para  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$ , respectivamente.



(a)



(b)



(c)

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

## 5.7 Análise com amostra e teste de recuperação

A água é importante para a manutenção da vida e a sua sanidade e utilização racional são de impacto para a economia e preservação da saúde da coletividade. A água para o consumo humano é aquela cujos parâmetros microbiológicos, físico-químicos e radioativos atendem aos padrões de potabilidade e não oferecem risco à saúde da população. De acordo com a origem e tratamento recebido, as características das águas potáveis variam, sendo de grande importância as determinações físico-químicas e dentro deste conjunto, neste trabalho será realizada a determinação da espécie  $\text{Cu}^{2+}$  em água de consumo humano – amostra de água do bebedouro do IQB/UFAL, para estudo da aplicabilidade e validade do método proposto.

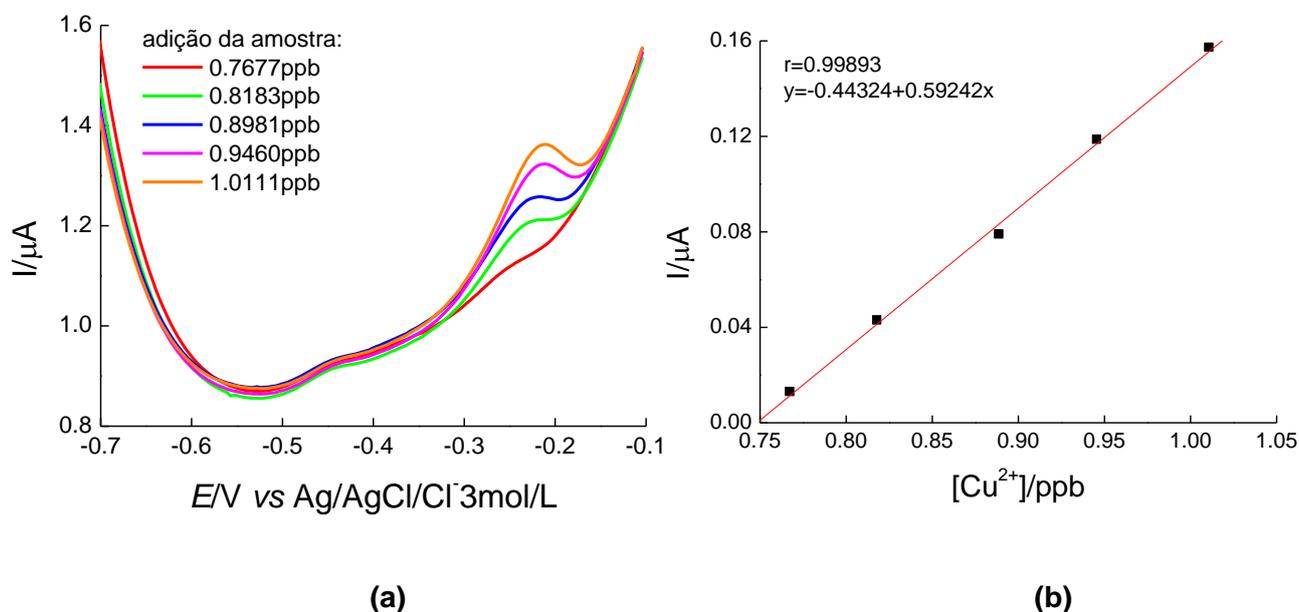
### 5.7.1 Análise da amostra

Após os estudos realizados, referentes a identificação do melhor eletrodo e método, otimização do sistema eletroanalítico e análise de possíveis interferentes para determinação dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  e  $\text{Pb}^{2+}$ . Para a análise da amostra de água foi utilizado o eletrodo GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub> em condições otimizadas: HCl 0,1 molL<sup>-1</sup> e tempo de pré concentração de 300s para determinação da espécie  $\text{Cu}^{2+}$ .

As concentrações do analito na amostra foram determinadas substituindo os valores de corrente das alíquotas adicionadas (50µL, 75µL, 100µL, 125µL e 150µL) na equação da curva de calibração analítica do padrão de  $\text{Cu}^{2+}$ , determinada em mesmas condições de análise da amostra.

Na **Figura 68**, os resultados mostram que o eletrodo detecta concentrações a nível traço, de tal forma que, a amostra apresenta sinal de oxidação com  $I_{p_a}$  diretamente proporcional a concentração adicionada do analito, com linearidade da curva de 0,9989, e equação da reta  $I_{p_a} = -0,44324 + 0,59242 [\text{Cu}^{2+}]$ . Sinal em  $E_{p_a}$  aproximadamente -0,211 V, correspondente ao íon  $\text{Cu}^{2+}$ , com feição do sinal de redissolução alargada característico deste metal.

**Figura 68** – Determinação do íon  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em amostra de água potável, em meio HCl pH 1 com tempo de pré-concentração de 300s. (a) Voltamograma; (b) Curva de calibração analítica.



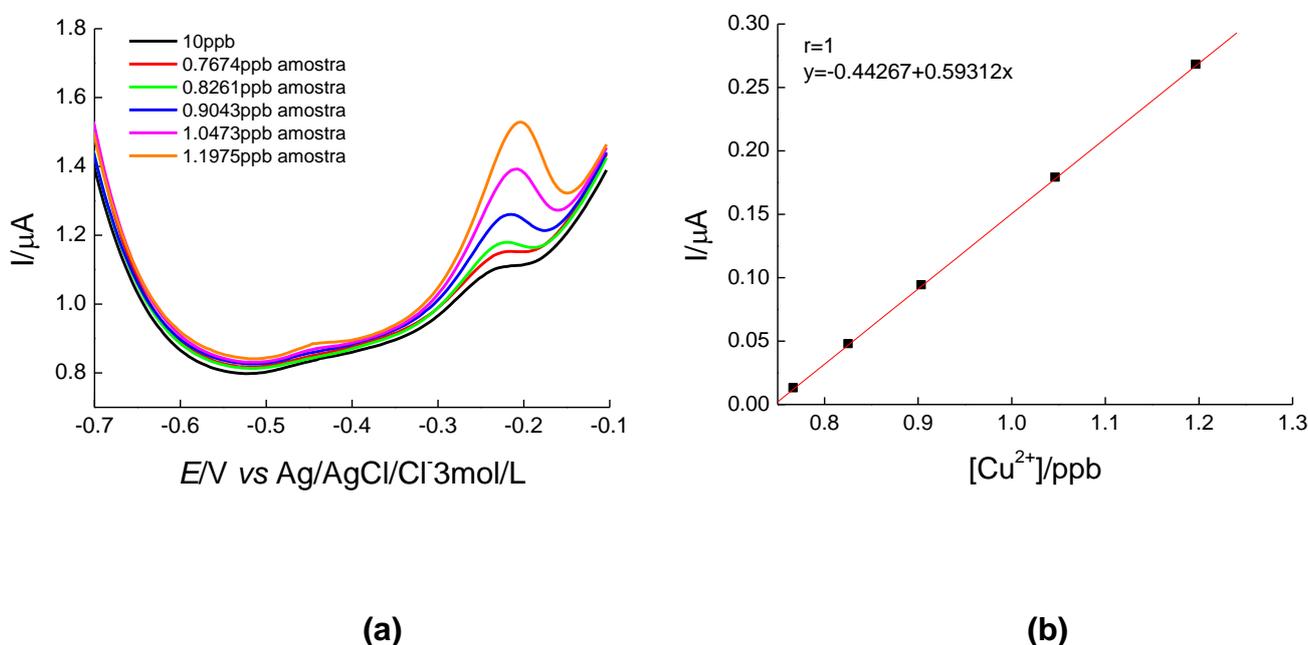
Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

### 5.7.2 Teste de recuperação

O teste de recuperação foi feito enriquecendo-se a amostra com uma quantidade conhecida do padrão de  $\text{Cu}^{2+}$  utilizado – 10ppb. A amostra mais o padrão passaram por todo o procedimento de análise que a amostra sozinha passou previamente no procedimento usual da análise.

A **Figura 69** mostra um voltamograma característico do íon cobre com  $E_{p_a}$  aproximadamente -0,211 V e curva analítica, com linearidade  $r = 1$  e equação da reta  $I_{p_a} = -0,44267 + 0,59312 [\text{Cu}^{2+}]$ . Segundo a **Tabela 10**, a recuperação nas três primeiras concentrações mostrou resultados ideais em uma faixa de erro experimental de 5%, o que não é observado para as duas concentrações posteriores que variou 10,70% e 18,43%, respectivamente, evidenciando que há interferência significativa da matriz na amostra no procedimento eletroquímico proposto em concentrações maiores.

**Figura 69 – Determinação do íon  $\text{Cu}^{2+}$  por DPASV em GC/CNT/nanoAu-SiO<sub>2</sub>, em amostra de água potável enriquecida com padrão, em meio HCl pH 1 com tempo de pré-concentração de 300s com adição do padrão. (a) Voltamograma; (b) Curva de analítica.**



Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

**Tabela 10 – Teste de recuperação de  $\text{Cu}^{2+}$  em amostra de água potável.**

Padrão de $\text{Cu}^{2+}$	Amostra de água adicionada	Recuperação
10ppb	0,7674 ppb	99,96 %
	0,8261 ppb	100,95 %
	0,9043 ppb	100,69 %
	1,0473 ppb	110,70 %
	1,1975 ppb	118,43 %

Fonte: Autor desta dissertação, 2012.

De acordo com a resolução 54/2000-ANVISA: Água Mineral e Potável de Mesa, o limite máximo permitido para cobre é de 1mg/L. E segundo os resultados obtidos no estudo para cobre em amostra de água potável, esta se apresenta conforme o padrão estabelecido.

## 6 CONCLUSÕES

No presente trabalho foram investigados o comportamento eletroquímico dos nanomateriais, nanotubo de carbono (CNT), nanouro (nanoAu) e nanosilica (nanoSiO<sub>2</sub>) e dos filme metálicos de mercúrio (Hg) e bismuto (Bi) no estudo da determinação dos metais traços chumbo (Pb) e cobre (Cu) em meio aquoso por dois métodos: método comum e método in line.

Nessa investigação realizada pela técnica de Voltametria de Redissolução Anódica por Pulso Diferencial (DPASV) foi possível observar a resposta de corrente proporcional à concentração submetida no sistema, de acordo com a área eletroativa característica de cada substrato eletródico.

Segundo, os parâmetros analíticos, linearidade, sensibilidade, repetibilidade e faixa linear, o eletrodo de nanoAu-SiO<sub>2</sub> mostrou melhor desempenho na análise em determinação dos metais Cu<sup>2+</sup> e Pb<sup>2+</sup>, o que é bastante interessante pela ausência de filme metálico.

Além disso, a redissolução do Pb<sup>2+</sup> e Cu<sup>2+</sup> no eletrodo de nanoAu-SiO<sub>2</sub> estabelecido como adequado para os metais apresenta potencial de pico anódico que facilita a oxidação comparada aos demais eletrodos. No eletrodo nanoAu-SiO<sub>2</sub>, a oxidação do Pb<sup>2+</sup> mostrou sinal de redissolução em E<sub>pa</sub>= -0,514V e do Cu<sup>2+</sup> mostrou sinal de redissolução em E<sub>pa</sub>= -0,295V.

Dentre os métodos utilizados neste trabalho, ambos os métodos podem ser aplicados, embora o método comum apresente melhor desempenho para o estudo na determinação dos metais Pb e Cu com resultados de maior sensibilidade.

A caracterização morfológica da superfície dos eletrodos de nanotubo de carbono com/sem filme de mercúrio e bismuto, assim como do nanouro explicam os bons resultados eletroquímicos, devido a boa eletroatividade que estes apresentam de acordo com as suas propriedades eletrônicas.

A otimização do sistema eletroanalítico mostrou o ácido clorídrico como eletrólito de melhor desempenho e que o meio precisa ser consideravelmente ácido (pH 1) para disposição das espécies em íons livres e um tempo de pré-concentração

de 300s para obtenção de um sinal definido. E com base no sistema otimizado pode ser feita a determinação simultânea dos metais com sucesso, sendo obtidos sinais de oxidação bem separados e definidos.

Os íons usados para verificação do comportamento das espécies chumbo e cobre no estudo, de modo geral não interferem no sinal de oxidação dos metais, uma vez, que estes são obtidos nitidamente, em seu potencial de redissolução e com feição característica do sinal de redissolução de chumbo e cobre.

O método, então pôde ser aplicado a amostra real e determinado o íon cobre, e através do teste de recuperação foi possível validar o método como alternativo para estudo de amostras de água.

## 7 PERSPECTIVAS

Medição de metais nível traço por voltametria de redissolução ainda é uma área ativa de pesquisa. O principal objetivo da maior parte das pesquisas é usar instrumentação existente e desenvolver metodologias para a análise ambiental. Todos estes métodos são igualmente bons para a análise da amostra real. Neste trabalho um estudo para desenvolvimento de metodologia em determinação de espécies metálicas foi realizado e obtido um sistema eletroanalítico otimizado.

Como os problemas reside na natureza do eletrodo de trabalho, esses foram estudados e um estudo da eletroatividade foi realizado para algumas modificações e como perspectiva para complemento deste estudo é a análise da superfície eletródica por Microscopia Eletroquímica de Varredura (SECM) dos eletrodos, os quais não puderam ser realizado esse estudo de eletroatividade, além disso para melhor caracterização da superfície dos eletrodos um estudo com Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) é um dos objetivos. Ainda assim tem a questão da precisão do método, onde foi analisada a repetibilidade, mas que é importante estudar a precisão intermediária para que a voltametria de redissolução se torne uma técnica viável. Combinando todas essas melhorias, pode ser possível desenvolver uma metodologia a base da voltametria de redissolução para a análise de espécies metálicas em campo, principalmente em amostra de águas naturais.

## REFERÊNCIAS

ALEIXO, Luiz Manoel. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys - Liberdade para aprender**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2003.

ALVESA, G. M.S. et al. Simultaneous electrochemical determination of arsenic, copper, lead and mercury in unpolluted fresh waters using a vibrating gold microwire electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 703, p. 1-7, 2011.

ARDUINI, F. et al. Bismuth-modified electrodes for lead detection. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, nº 11, p. 1295-1303, 2010.

ARRIGAN, D. W. M. Voltammetric Determination of Trace Metals and Organics after Accumulation at Modified Electrodes. **Analyst**, v. 119, p. 1953-1966, 1994.

BARD, A. J. et al. Scanning Electrochemical Microscopy. Introduction and Principles. **Anal. Chem.**, v. 61, p. 132-138, 1989.

BARROS, C. B. **Validação de Métodos Analíticos**. Biológico, São Paulo, v. 64, nº 2, p.175-177, 2002.

BASSI, A. B. M. S. Conceitos Fundamentais em Espectroscopia. **Chemkeys - Liberdade para aprender**. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2001.

BERGAMINI, M. F. et al. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética**, v. 31, nº 2, p. 1-8, 2006.

BOBROWSKI, A.; KALCHER, K.; KUROWSKA, K. Microscopic and electrochemical characterization of lead film electrode applied in adsorptive stripping analysis. **Electrochim. Acta**, v. 54, p. 7214, 2009.

BONIFÁCIO, L. S. **Processos de agregação e fusão de nanopartículas de ouro: uma abordagem química**. São Paulo, SP: USP, 2006. p. 5-6; 34-35. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, 2006.

BRITTO, P.J.; SANTHANAM, K.S.V.; AJAYAN, P.M. Carbon nanotube electrode for oxidation of dopamine. **Bioelectrochemistry and Bioenergetics**, v. 41, p.121-125, 1996.

BUZEA, C.; PACHECO, I; ROBBIE, K. Nanomaterials and Nanoparticles: Sources and Toxicity. **Biointerphases**, v. 2, 2007.

BYUNGHWAN, L. et al. Influences of synthesis conditions and mesoporous structures on the gold nanoparticles supported on mesoporous silica hosts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 122, p. 160-167, 2009.

CARVALHO, L. M. et al. Simultaneous Determination of Cadmium, Lead, Copper, and Thallium in Highly Saline Samples by Anodic Stripping Voltammetry (ASV) Using Mercury-Film and Bismuth-Film Electrodes. **Electroanalysis**, v. 19, nº16, p. 1719 - 1726, 2007.

CARVALHO, L. M. Voltammetric determination of metals in waters and biological fluids using sample mineralization with ultraviolet radiation. **Quím. Nova**, v. 31 nº 6, São Paulo, 2008.

CESARINO, I. **Funcionalização de sílicas mesoporosas com benzotiazol-2-tiole 3-mercaptopropiltrimetoxisilano para aplicações em eletroanalítica**. São Carlos, SP: USP, 2009. p. 46-47. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Universidade de São Paulo, 2009.

CHO, M. et al. The impact of size on tissue distribution and elimination by single intravenous injection of silica nanoparticles. **Toxicology Letters**, v. 189, p. 177-183, 2009.

**CHUMBO**. Disponível em: [http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner\\_com\\_1741358.swf](http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner_com_1741358.swf). Acesso em: 16 fev. 2012.

**COBRE**. Disponível em: [http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner\\_com\\_1741358.swf](http://www.123-banner.com/bannertmp/123-banner_com_1741358.swf). Acesso em: 16 fev. 2012.

**CONAMA** - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE. Ministério do Meio Ambiente. Resolução nº 357, de 17 de março de 2005.

**Coordenação Geral de Acreditação**. Orientação sobre validação de métodos analíticos. Documento de caráter orientativo. DOQ-CGCRE-008. Revisão 03, 2010.

CUCULIC, Vlado e BRANICA, Marko. Adsorption of Trace Metals From Sea-water Onto Solid Surfaces: Analysis by Anodic Stripping Voltammetry. **Analyst**, v. 121 p. 1127-1131, 1996.

CZOP, E.; ECONOMOU, A.; BOBROWSKI, A. A study of in situ plated tin-film electrodes for the determination of trace metals by means of square-wave anodic stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**, nº 56, p. 2206-2212, 2011.

DORNELLAS, R. M.; MATOS, M. A. C.; MATOS, R. C. **Determinação de Cu, Pb e Cd por Voltametria de Redissolução Anódica em Amostras de Água de Chuva da Cidade de Juiz de Fora**. 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2008.

DUARTE, R. P. S.; PASQUAL, A. Avaliação do cádmio (Cd), chumbo (Pb), níquel (Ni) e zinco (Zn) em solos, plantas e cabelos humanos. **Energia na Agricultura**, v. 15, nº 1, Botucatu/SP, p. 47, 2000.

ENSAFI, A. A. et al. Simultaneous determination of copper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using artificial neural network. **Analytica Chimica Acta**, v. 561, p. 225–232, 2006.

FARIAS, M. S. S.; NETO, J. D.; LIMA, V. L. A.; LIRA, V. M.; FRANCO, E. S. Riscos sociais e ambientais devido a presença de metais pesados nas águas superficiais no distrito industrial de mangabeira. **Revista Eletrônica**, v. 6, nº 2, p. 1677-4280, 2007.

FONTENELE, A. P. G.; PEDROTTI, J. J.; FORNARO, A. Avaliação de metais traços e íons majoritários em águas de chuva na cidade de São Paulo. **Quím. Nova**, v. 32, nº 4, p. 839-844, 2009.

FREITAS, G. C. S. **A técnica de microscopia eletroquímica de varredura aplicada à análise de materiais destinados ao armazenamento de hidrogênio.** Rio de Janeiro – RJ: UFRJ, 2007, p. 2-7. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

FU, X.-C. et al. Stripping voltammetric detection of mercury(II) based on a surface ion imprinting strategy in electropolymerized microporous poly(2-mercaptobenzothiazole) films modified glassy carbon electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 685, p. 21–28, 2011.

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.** João Pessoa – PB: UFPB, 2007. p. 7. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, 2007.

GALLI, Andressa et al. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Quim. Nova**, v. 29, nº 1, p.105-112, 2006.

HARRIS, D. C. **Análise química quantitativa.** Sexta edição. LTC editora. 2005.

HARUTA, M. Size- and support-dependency in the catalysis of gold. **Catalysis Today**; v. 36; p. 153-166, 1997.

HUANG, D. et al. Indirect determination of sulfide ions in water samples at trace level by anodic stripping voltammetry using mercury film electrode. **Anal. Methods**, v. 2, p. 154-158, 2010.

HUTCHINGS, G. J. Nanocrystalline Gold and Gold Palladium Alloy Catalysts for Chemical Synthesis. **Chem Commun**, v. 39., p. 1148-1164, 2008.

INAMOTO, K. Metais tóxicos: “Conheça os grandes vilões que silenciosamente degradam os seres humanos”. **Revista novos rumos ciência e saúde**, nº 149, p. 10-11, 2010.

**INMETRO** - Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial. Orientação sobre validação de métodos de ensaios químicos. DOQ-CGCRE-008, revisão 02, p. 7-18, 2007.

JANEGITZ, B. C.; MARCOLINO JUNIOR, L. H.; FATIBELLO-FILHO, O. Determinação voltamétrica por redissolução anódica de Cu(II) em águas residuárias

empregando um eletrodo de pasta de carbono modificado com quitosana. **Quím. Nova**, v.30, nº7, p. 1673, 2007.

KOROLCZUK, M.; STEPNIOWSKA, A; TYSZCZUK, K. Determination of cadmium by stripping voltammetry at a lead film electrode. **Int. J. Environ. Anal Chem**, v. 89, p. 727, 2009.

KRYSTEK, P. Application of plasma spectrometry for the analysis of engineered nanoparticles in suspensions and products. **J. Anal. At. Spectrom.**, v. 26, p. 1701-1721, 2011.

LANE, R. F.; HUBBARD, A. T. **J. Phys. Chem.**, v. 77, p. 1401-1410, 1973.

LIANG, R.; PENG, H.; QIU, J. Fabrication, characterization, and application of potentiometric immunosensor based on biocompatible and controllable three-dimensional porous chitosan membranes. **Journal of Colloid and Interface Science**, nº 320, p. 125-131, 2008.

LIMA, A. S. **Uso da microscopia eletroquímica de varredura (secm) no estudo da atividade eletroquímica de sistema biomimético**. 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2009.

LIU, G. et al. Ultrasensitive voltammetric detection of trace heavy metal ions using carbon nanotube nanoelectrode array. **Analyst**, v. 130, p.1098–1101, 2005.

LOCATELLI, Clinio, TORSI, Giancarlo. Voltammetric trace metal determinations by cathodic and anodic stripping voltammetry in environmental matrices in the presence of mutual interference. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 509, p. 80-89, 2001.

LOPES, D. V. **Acúmulo de metais traço cobre (Cu) e zinco (Zn) em viveiros de cultivo de camarão (*Litopenaeus vannamei*)**. Fortaleza, CE: UFC, 2006. p.3. Dissertação (Mestrado em Ciências Marinhas tropicais) – Universidade Federal do Ceará, 2006.

MA, C. Y. et al. Catalytic oxidation of benzyl alcohol on Au or Au–Pd nanoparticles confined in mesoporous silica. **Applien Catalysis B: Environmental**, v.92, p.202-208, 2009.

MAGALHÃES, et al. Determinação de metais traço no material particulado em suspensão em Ouro Preto, Minas Gerais. **Quím. Nova**, v. 33, nº 3, p. 519-523, 2010.

MATSUSHIMA, J. T. et al. Influência do eletrólito na eletrodeposição de nanopartículas de Cu sobre eletrodo de diamante dopado com boro. **Quím. Nova**, v. XY, nº 00, p. 1- 6, 2011.

MAYRINK, M. I. C. B. **Avaliação voltamétrica de metais pesados através de calibração multivariada**. Viçosa, MG: UFV, 1999. p. 2, 37-42. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 1999.

MAYS, D. E.; HUSSAM, A. Voltammetric methods for determination and speciation of inorganic arsenic in the environment — A review. **Analytica Chimica Acta**, nº 646, p. 6–16, 2009.

**METROHM**. Disponível em: <http://www.metrohm-autolab.co.uk/AutolabProducts>. Acesso em: 14 jan. 2012.

NASCIMENTO, Heliara Lopes. **Ferramentas estatísticas para a escolha, validação, comparação e monitoramento de métodos analíticos**. Ferramentas estatísticas, 2000.

NOSSOL, Edson. **Novos eletrodos construídos a partir de diferentes nanoestruturas de carbono**. Curitiba, PR: UFPR, 2009. p. 1-17. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Paraná, 2009.

OLIVEIRA; L, C, F. **Síntese de nanopartículas de ouro suportadas em sílica mesoporosa e avaliação de suas propriedades catalíticas frente à reação de oxidação do álcool benzílico**. Maceió, AL: UFAL, 2011. Dissertação (mestrado em Química) – Universidade federal de Alagoas, 2011.

PALRECHA, M. M.; KULKARNI, A. V.; DHANESHWAR, R. G. Determination of Trace Amounts of Copper, Lead, Thallium, Cadmium and Zinc in Pure Aluminium by Differential-pulse Anodic-stripping Voltammetry. **Analyst**, v. 111, p. 375-377, 1986.

PEREIRA, R. S. Identificação e caracterização das fontes de poluição em sistemas hídricos. **Revista eletrônica de recursos hídricos**. IPH – UFRGS, v. 1, nº 1, p. 20-36, 2004.

RAGHUVeer, M. S. et al. **Chem. Mater.**, v. 18, p. 1390-1393, 2006.

SAMETI, M et al. Stabilisation by freeze-drying of cationically modified silica nanoparticles for gene delivery. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 266, p. 51–60, 2003.

**Scanning Electrochemical Workstation**. Disponível em: [http://www.uniscan.com/electrochemistryinstruments/scanning\\_electrochemicalmicroscope](http://www.uniscan.com/electrochemistryinstruments/scanning_electrochemicalmicroscope). Acesso em: 14 jan. 2012.

SCHUHMANN, W. e SCHULTE, A. Scanning Electrochemical Microscopy. Single-Cell Microelectrochemistry. **Angew. Chem. Int.**, v. 46, p. 8760 - 8777, 2007.

SILVA, L.; COLIN, G.; ALMEIDA, V.; ABRANTES, L. **Avaliação da repetibilidade e reprodutibilidade dos ensaios referentes à norma EN12004 para cimentos-cola**. 2005.

SILVA, L. O. C. **Voltametria adsortiva com redissolução catódica e pulso diferencial em misturas de íons metálicos: uma análise exploratória**. Viçosa, MG: UFV, 2007. p. 1-2. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, 2007.

SINHA, A, K. et al. **Preparation of gold titanosilicate catalysts for vapor-phase propylene epoxidation using H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.143, p. 167-175, 2002.

SKOOG et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8<sup>a</sup> ed. Thomson, 2009.

TAY, E B. T.; KHOO, S. B.; ANG S. G. Oxygen Removal in Flow Injection Anodic Stripping Voltammetry. *Analyst*, v. 114, p. 1271-1273, 1989.

TONIETTO, A. E. **Especiação de metais e sua interação com a matéria orgânica dissolvida em um reservatório artificial**. São Carlos, SP: UFSC, 2010. p. 20-21; 36. Dissertação (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, 2010.

TRINDADE, J. M. **Otimização de um procedimento eletroanalítico usando planejamento experimental para determinação de metais em gasolina comum**. João Pessoa, PB:UFPB, 2009. p. 1-11. Dissertação (Doutorado em Química) - Universidade Federal da Paraíba, 2009.

TRINDADE, J. M. et al. **Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn<sup>+2</sup>, Cu<sup>+2</sup>, Pb<sup>+2</sup>, and Cd<sup>+2</sup> in gasoline**. *Fuel*, doi:10.1016/j.fuel.2011.06.015, 2011.

TYSZCZUK, K.; RUTYNA, I.; KOROLCZUK, M. Determination of Trace of Cobalt in Complex Matrices by Adsorptive Stripping Voltammetry at a Lead Film Electrode. *Electroanalysis*, v. 21, p. 779, 2009.

WELCH, C. M. e COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, v. 384, p. 601, 2006.

WOTTER, S. E. T. **Desenvolvimento e validação de método voltamétrico para determinação de ferro e sua especiação química em água intersticial no sedimento da lagoa dos patos – RS**. Rio Grande, RS: UFRG, 2010. p. 18. Dissertação ( Mestrado em Química Tecnológica e Ambiental) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2010.

YANGYING, C. et al. Preparation and application of highly dispersed gold nanoparticles supported on silica for catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds. *Journal of Catalysis*, v. 242, p. 227-230, 2006.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. *Quím. Nova*, v. 30, nº 6, p.1469 - 1479, 2007.

ZENEBON, O. PASCUET, N. S. TIGLEA, P. **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos** - 4<sup>a</sup> Edição (1<sup>a</sup> Edição Digital) Instituto Adolfo Lutz, São Paulo, p. 347, 2008.

ZHAO, Mingwei. Fabrication of silica nanoparticles and hollow spheres using ionic liquid microemulsion droplets as templates. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 346, 229-236, 2009.

ZHEN, M.; SHENG, D. Development of Novel Supported Gold Catalysts: A Materials Perspective. **Nano Res.**, v. 4, n<sup>o</sup> 1, p. 3–32, 2011.

ZHU, H. et al. Synthesis of Ordered Mesoporous Silica Materials Containing Au Nanoparticles. **American Chemical Society**, v.19, p. 3974-3980, 2003.