UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO E APLICAÇÕES DE
ELETRODOS DE OURO
CONFECCIONADOS A PARTIR DE DISCOS
COMPACTOS GRAVÁVEIS (CD-Rs)

EDUARDO MATHIAS RICHTER
Dissertação de Mestrado

PROF. Dr. LÚCIO ANGNES
Orientador

SÃO PAULO
22/01/2001

ÍNDICE

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
GLOSSÁRIO	iii
1 – INTRODUÇÃO	01
1.1 – Mercúrio	02
1.1.1 – Toxicidade do mercúrio	04
1.1.2 – Legislação sobre o mercúrio	05
1.2 – Cobre	06
1.2.1 – Toxicidade do cobre	07
1.2.2 – Legislação sobre o cobre	08
1.3 - Análise Potenciométrica de Redissolução (PSA)	09
1.3.1 – Vantagens da PSA	12
1.3.2 – Análise Potenciométrica de Redissolução Oxidativa (OPSA)	15
1.3.3 – Análise Potenciométrica de Redissolução Redutiva (RPSA)	18
1.3.4 – Análise Potenciométrica de Redissolução Adsorptiva (APSA)	19
1.3.5 – Análise Potenciométrica de Redissolução à Corrente Constante (CCPSA)	19
1.3.6 – Análise Potenciométrica de Redissolução Derivativa (DPSA)	20
1.4 – Constituição dos discos compactos graváveis (CD-Rs)	21
1.5 - Objetivos da Dissertação	24

2 – PARTE EXPERIMENTAL	25
2.1 – Instrumentação e reagentes	25
2.2 – Células eletroquímicas	26
2.3 – Remoção dos filmes poliméricos	26
2.4 – Principais eletrodos (de trabalho) desenvolvidos	27
3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	29
3.1 – Caracterização da película de ouro	30
3.2 – Nanoeletrodos	32
3.2.1 – Eletrodo de banda em forma de “sanduíche”	32
3.2.2 – Eletrodo de banda com cobertura de resina	33
3.2.3 – Respostas dos nanoeletrodos	34
3.3 – Análises utilizando células em fluxo	37
3.3.1 – Célula de fluxo laminar	37
3.3.1.1 – Determinação de mercúrio em água do mar	45
3.3.1.2 – Determinação de mercúrio em água potável	47
3.3.2 – Célula em fluxo com eletrodo em forma de anel	48
3.4 – Eletrodos de tamanho convencional para célula estacionária	52
3.4.1 – Célula estacionária (in batch)	53
3.4.2 – Análise de cobre	55
3.4.2.1 – Análise de cobre em aguardente	60
3.4.2.2 – Análise de cobre em água potável	63
3.4.3 – Análises simultâneas de metais	66
3.4.4 – Testes para mercúrio na célula estacionária	68
3.4.5 – Interferência do cobre na determinação de mercúrio	69

4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	71
5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73
6 – CURRICULUM	78

RESUMO

O presente trabalho descreve uma forma inédita e simples de construção de eletrodos de ouro (CDtrodos) a partir de discos compactos graváveis (CD-Rs). Os CD-Rs possuem em sua constituição uma película de ouro com uma espessura entre 50 e 100 nm e com área aproximada de 100 cm².

Esta superfície de ouro pode ser facilmente utilizada para construção de eletrodos convencionais usados em células estacionárias ou em células em fluxo. Além disso, a espessura nanométrica do filme de ouro também pode ser utilizada para construção de microeletrodos de banda com áreas inferiores a 10⁻⁶ cm².

Devido ao fato do CD-R ser produzido em escala comercial, o custo do mesmo é muito baixo, tornando possível sua utilização na forma de eletrodos descartáveis. Para comprovar a viabilidade da utilização destes filmes na confecção de eletrodos, seu desempenho foi comparado com o de eletrodo de ouro comercial, sendo observado um comportamento análogo.

Diferentes maneiras de utilização do disco compacto gravável foram testadas, tanto em amostras sintéticas, como também, em amostras reais. Utilizando o método de redissolução potenciométrica à corrente constante (CCPSA), foram analisadas amostras de mercúrio em água potável e em água do mar, adaptando o CD-R a uma célula de injeção em fluxo. Nestes estudos, o limite de detecção de mercúrio situou-se em 250 ng L⁻¹, utilizando-se tempo de deposição de 300 segundos. Estudos preliminares em células estacionárias levaram a limites de detecção inferiores.

Em célula estacionária, foram realizadas análises de cobre em aguardente e em água potável. Em alguns casos, os resultados obtidos com as amostras reais foram comparados com outra técnica (E.A.A.), onde os resultados obtidos foram muito próximos a àqueles obtidos com os eletrodos de ouro. Análises em água de abastecimento, mostraram que em células estacionárias o limite de detecção para cobre situa-se em 30 ng L⁻¹, para tempos de deposição de 600 segundos.

ABSTRACT

This work describes an original and novel form of construction of gold electrodes (CDtrodes) from recordable CDs (CD-Rs). The CD-Rs contain in its constitution a fine gold layer with a thickness from 50 to 100 nm and an approx. 100 cm² of area.

This surface can be easily used for construction of conventional electrodes for stationary or flow electrochemical cells. Moreover, the nanometer thickness of the gold film can be employed for the construction of microelectrodes with areas smaller than 10⁻⁶ cm².

Due to the fact that CD-Rs are produced on commercial scale, the cost of each unit is very low, a feature that enables the use of these electrodes in disposable form. To prove the suitability of these films to make gold electrodes, their performance was compared with the response of a commercial electrode, and a similar behavior was observed.

Different applications of recordable compact disk were tested either with synthetic or real samples. Using the Constant-Current Potentiometric Stripping Analysis (CCPSA) method, mercury was analyzed in seawater and drinking water samples, fitting the CD-R to flow injection analysis cell. In these studies, the detection limit for mercury was found to be 250 ng L⁻¹, with a deposition time of 300 seconds. Preliminary studies involving stationary cells allowed lower detection limits for mercury to be attained.

With a stationary cell, the analyses of copper in sugar cane spirits and drinking water were carried out. In some instances, comparisons were made between this and another analytical technique (namely A.A.S.) where the results were very close with the ones obtained with the gold electrodes. Analysis of drinking water showed that for stationary cells the detection limit for copper is 30 ng L⁻¹, with a deposition time of 600 s.

GLOSSÁRIO

τ - tempo de redissolução

APSA – Análise Potenciométrica de Redissolução Adsorptiva

ASV – Voltametria de Redissolução Anódica

CCPSA – Análise de Redissolução Potenciométrica à Corrente Constante

CD – Disco compacto

CD-R – Disco compacto gravável

CD-RW - Disco compacto regravável

CDtrodo – Eletrodo confeccionado a partir de disco compacto

DASV – Análise de Redissolução Anódica Diferencial

DPSA – Análise de Redissolução Potenciométrica Derivativa

E – Potencial

EAA – Espectroscopia de Absorção Atômica

Ep – Potencial de Pico ou potencial de máximo

FIA – Análise por Injeção em fluxo

HMDE – eletrodo de gota pendente de mercúrio

I – Corrente

ICP-AES – Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy

Ip – Corrente de Pico

It – Corrente total

LD – Limite de Detecção

M(Hg) – metal amalgamado

n – número de elétrons

OPSA – Análise Potenciométrica de Redissolução Oxidativa

PSA – Análise Potenciométrica de Redissolução

R – Coeficiente de Correlação

RBS – Rutherford Backscattering Spectrometry

RPSA – Análise Potenciométrica de Redissolução Redutiva

RSD – Desvio médio relativo

Sat. – Saturado

SCE – Eletrodo de referência de calomelano

Web of Science (ISI) – Instituto de Informação Científica (Bases de dados de citação)

1 – INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de métodos eletroanalíticos tem crescido de forma muito intensa nas últimas décadas. Inicialmente, os eletrodos de mercúrio desempenharam um papel primordial, passando a ser gradativamente substituídos por eletrodos sólidos, os quais têm se tornado cada vez mais populares. Para tal preferência, vários fatores devem ser levados em consideração, entre eles: a elevada toxicidade do mercúrio, a estreita faixa de trabalho deste eletrodo em potenciais positivos (oxidação de analitos) e as dificuldades em manter o bom funcionamento do eletrodo (problemas como irreprodutibilidade de gotejamento e de oclusão do capilar).

Os eletrodos sólidos (Au, Pt, C e outros), além de não apresentarem problemas quanto à toxicidade e possibilitarem que se trabalhe em uma larga faixa de potencial na região positiva, permitem o controle e direcionamento de suas características por meio de modificações em sua superfície, aumentando assim, sua versatilidade.

Os transdutores de ouro, além de proporcionarem as propriedades descritas acima, apresentam elevada sensibilidade para análise de vários íons por redissolução anódica (stripping) [1-8] e extraordinária afinidade por tio-compostos, entre outros [9-13]. Devido a isso, são muito utilizados em aplicações em eletroquímica e eletroanalítica, sendo que, nos últimos dois anos, sua utilização como eletrodo de trabalho só foi superada pelo grupo de eletrodos de carbono (Carbono vítreo, pirolítico, pasta de carbono e outras formas de carbono), como pode ser constatado na Figura 1.

A eficiência dos eletrodos de ouro confeccionados a partir de discos compactos graváveis é demonstrada neste trabalho com a determinação de cobre e mercúrio em diferentes amostras. A constante preocupação com os metais se deve ao fato dos mesmos formarem o único grupo de poluentes ambientais não biodegradáveis, permanecendo no ciclo biogeoquímico com diferentes tempos de

residência, dependendo do metal em questão [14]. A seguir serão discutidas algumas propriedades, a toxicidade e a legislação sobre estes dois metais.

Figura 1: Eletrodos de trabalho mais utilizados entre 01/98 a 06/2000 (Web of Science)

1.1 – MERCÚRIO

O mercúrio não é somente um dos metais mais tóxicos, mas também um dos mais intrigantes. Desde o século I D.C., o sulfeto de mercúrio já era utilizado para acabar com irritações na pele e olhos. Mercúrio metálico, seus cloretos e óxidos foram empregados medicinalmente por séculos. Além disto, a amalgamação do mercúrio com o ouro é um processo simples de recuperação do ouro conhecido por mais de 2000 anos e foi muito usado pelos árabes desde 10 séculos atrás. De fato, o processo de amalgamação, com poucas modificações, ainda é usado hoje por garimpeiros de ouro na Amazônia [15].

Processos físicos, químicos e biológicos que ocorrem nas interfaces ar/água, água/material em suspensão e água/sedimento regulam a distribuição das diversas espécies de mercúrio presentes no sistema aquático. A base do complexo mecanismo de distribuição do mercúrio em ciclos locais e globais, bem como seu enriquecimento biológico está na conversão entre estas diferentes formas [16].

Os compostos de mercúrio de maneira geral podem ser divididos de acordo com o seu estado de oxidação. Na forma inorgânica tem-se o mercúrio elementar

(Hg^0), o íon mercuroso (Hg_2^{2+}) e o íon mercúrico (Hg^{2+}). O mercúrio elementar apresenta as características de ser líquido à temperatura ambiente, possuir alta pressão de vapor (encontrado no ambiente principalmente na forma de vapores) e pouca solubilidade em água. Os íons mercuroso e mercúrico, por sua vez, são capazes de formar numerosos compostos químicos (inorgânicos e orgânicos). Em sistemas naturais, devido a pouca estabilidade do Hg_2^{2+} , a forma inorgânica normalmente encontrada é o Hg^{2+} . Este, por sua vez pode apresentar-se ligado covalentemente a radicais orgânicos, sendo o metilmercúrio (CH_3Hg^+) e o dimetilmercúrio ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$) os mais comuns, ou ainda associados a outros ligantes orgânicos naturais [16].

Estes radicais orgânicos também possuem alta pressão de vapor e sob o ponto de vista bioquímico, a propriedade química mais importante é sua afinidade pelos grupos sulfidrila das proteínas e em menor grau por grupos fosforila, carboxílicos, amidas e aminas. Esta afinidade e a oxidação do mercúrio metálico no organismo são os responsáveis pelo efeito tóxico causado pelo mesmo [17].

O primeiro passo nos processos aquáticos de bioacumulação são as trocas de espécies inorgânicas para as formas metiladas, uma vez que o metilmercúrio é o composto predominantemente presente em organismos superiores contaminados pelo metal. Em ambientes aquáticos, tanto na coluna de água, como no sedimento, os íons de mercúrio dos compostos inorgânicos podem se ligar a um ou mais carbonos. Este processo ocorre sob determinadas condições físico-químicas ou pela ação de microorganismos. Sabe-se que a velocidade de metilação realizada pelas bactérias é maior em águas com pH baixos, com concentração alta de matéria orgânica dissolvida e baixo teor de material particulado [17]. O fenômeno da predominância de compostos ditos organomercuriais em organismos contaminados se deve ao fato de que na ingestão de mercúrio inorgânico, a absorção deste pelo organismo é em torno de 7%, enquanto que no caso de composto orgânico de mercúrio (metilmercúrio), a absorção por parte do organismo é em torno de 90% a 95% (organismo humano). Este fenômeno explica o porquê da grande maioria da contaminação ocorre através de compostos orgânicos de mercúrio, apesar deste tipo

de compostos representarem apenas uma pequena fração do mercúrio total nos ecossistemas aquáticos e atmosféricos.

Devido à rápida difusão e forte ligação com as proteínas da biota aquática, o metilmercúrio entra na cadeia alimentar atingindo sua concentração máxima em tecidos de peixes do topo da cadeia alimentar aquática, devido a biomagnificação. Entre os principais fatores que afetam os níveis de metilmercúrio em peixes, podemos destacar: dieta e nível trófico da espécie, idade do peixe, atividade microbiana, concentração de mercúrio na camada superior do sedimento local, conteúdo de carbono orgânico dissolvido, salinidade, pH e potencial redox [16].

A contaminação humana por mercúrio, devido ao consumo de peixes depende de dois fatores: da quantidade e da espécie de peixe escolhido para o consumo. Existem os peixes de nível trófico baixo, que são os herbívoros (tambaqui, jatuarana, piratininga, pacu) e os detritívoros (bodo, jaraqui, curimatã, branquinha); os de nível trófico intermediário que são os omnívoros (aruanã, pirarara, cará, mandi, matrinchã, cuiucuio) e peixes de nível trófico elevado que são os piscívoros (dourado, piranha, tucunaré, surubim, pescada e pintado). Estes últimos, devido ao fato de serem predadores (se alimentarem de outros peixes), possuem as maiores concentrações de mercúrio em seus organismos (bioacumulação) [17]. Portanto, para o consumo são indicados os peixes que fazem parte dos dois primeiros grupos (nível trófico baixo).

1.1.1 – TOXICIDADE DO MERCÚRIO

A toxicidade do mercúrio varia nos seus diferentes compostos. A forma orgânica é extremamente tóxica, não apenas para o ser humano, mas para toda a biota. Devido ao radical orgânico, esta espécie pode entrar rapidamente na corrente sanguínea, causando danos irreparáveis ao sistema nervoso central. Em acidentes por intoxicação, constatou-se que a vida intra-uterina é mais suscetível aos danos cerebrais causados pelo metilmercúrio, uma vez que este parece interferir nos

processos de divisão celular. Em casos de exposição severa do feto, houve relatos de problemas neurológicos graves e inclusive má formação cefálica [19].

O metilmercúrio, por exemplo, pode ligar-se aos grupos sulfidrilas existentes nas proteínas dos seres humanos. Uma vez no organismo, ele rapidamente se converte em um complexo protéico, mantendo grande mobilidade através dos tecidos animais. A lipossolubilidade dos compostos organomercuriais também facilita sua passagem através dos tecidos. Estes compostos também podem ser absorvidos pela pele, e aproximadamente 100% (comparado com menos de 10 % para compostos inorgânicos) pelo trato gastrointestinal. Fazendo-se uma comparação do valor de LD_{50} (concentração que provoca a morte de 50% dos organismos expostos durante um tempo específico) para trutas, observa-se que para o mercúrio orgânico e inorgânico os valores são 84 e 903 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente [17].

O mercúrio na forma de vapor, como é liberado na maior parte em garimpos de ouro, é absorvido pelo organismo humano através das membranas alveolares dos pulmões a uma proporção de 75 a 80 %, quando inalado. No sangue, o mercúrio é oxidado pelos eritrócitos (células vermelhas do sangue) e, uma vez oxidado, o íon Hg^{2+} é rapidamente distribuído pelo corpo através do sangue, podendo se ligar também à albumina e à hemoglobina [19].

Os principais sintomas associados à toxicidade por exposição ao mercúrio incluem tremor, vertigem, entorpecimento, dor de cabeça, câibra, fraqueza, depressão, distúrbios visuais, dispnéia, tosse, inflamações gastrointestinais, queda de cabelo, náusea e vômitos [19].

1.1.2 –LEGISLAÇÃO SOBRE MERCÚRIO

No Brasil, as normas e padrões de potabilidade de água destinadas ao consumo humano aplicam-se para todo o território nacional e estão contempladas na Portaria Nº 36, do Ministério da Saúde, de 19 de janeiro de 1990 [18]. Esta portaria permite um valor máximo de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para mercúrio em águas com qualidade adequada

ao consumo humano (água potável). Este é um valor bastante permissivo, uma vez que o valor basal para a concentração de mercúrio é da ordem de 0,1 a 3 ng L⁻¹ em águas doces, conforme relatado por Horvat [20], ou seja cerca de 300 a 10.000 vezes menor.

Canadá e Estados Unidos limitaram em 1 mg kg⁻¹ como máxima concentração permissível de mercúrio em peixes. Em seres humanos, o limite máximo de segurança é de 100 µg L⁻¹[21].

1.2 – COBRE

O cobre é um dos elementos essenciais para muitos organismos vivos [22]. Em humanos, o cobre é o terceiro elemento traço mais abundante, após ferro e zinco [23]. A presença deste metal é fundamental em vários processos metabólicos. Porém, a presença de excesso do mesmo, pode produzir diferentes efeitos, desde perturbações hepáticas até danos a nível cerebral [24].

As propriedades peculiares do cobre, tais como, resistência à corrosão, alta condutividade térmica e elétrica, boa maleabilidade, são responsáveis por sua crescente utilização industrial. O uso de cobre prevenindo doenças em animais e plantas, controlando o crescimento de fungos, micróbios e insetos está altamente disseminada. O sulfato de cobre é sem dúvida a combinação mais utilizada, especialmente para a prevenção de doenças em folhagens. Em torno de 200.000 toneladas deste sal são usados no mundo todos os anos [25]. Parte do cobre presente no solo, é transportada para sistemas aquáticos, onde pode afetar diferentes tipos de plantas e organismos, tendo a possibilidade de acumular na cadeia alimentícia. Por essa razão, o controle das concentrações de cobre nas águas naturais, bebidas e comidas é uma tarefa importante.

Normalmente, a quantidade de cobre em sistemas aquáticos ainda se encontra em níveis mais baixos que o máximo recomendado. O aumento da concentração deste metal pode ser originado por descargas de dejetos com altas concentrações ou de águas provenientes de terras poluídas, ou indiretamente, por

emissão na atmosfera e subseqüentes deposições em ambientes secos e úmidos [26]. Em alguns casos particulares, uma contribuição bioquímica, também precisa ser considerada. No caso de comidas e bebidas, os componentes primários podem conter quantidades variáveis do metal, mas o uso de utensílios feitos com cobre ou suas ligas, podem aumentar consideravelmente a concentração deste íon. Além disso, o sulfato de cobre é usado para o controle de algas em reservatórios hídricos, podendo assim, aumentar a concentração do metal nestas águas.

No Brasil, a produção de aguardente a partir da cana de açúcar (*cachaça*) está na ordem de 2 bilhões de litros por ano. Parte desta produção é realizada em alambiques antiquados de cobre, que ainda possuem a preferência devido ao fato de melhorarem o sabor da bebida. Em um estudo extenso envolvendo 74 marcas diferentes de aguardentes brasileiras [27], 26% ultrapassou o conteúdo máximo permitido por lei no país, que é de 5 mg L^{-1} em cobre [28]. Estudos mais detalhados envolvendo cachaça [29] e conhaque [30], mencionam a importância do cobre na remoção de produtos indesejáveis (tio-compostos).

1.2.1 – TOXICIDADE DO COBRE

Apesar de apresentar baixa toxicidade, quando o cobre é absorvido em grandes quantidades, pode causar vários problemas para a saúde humana. A contaminação por cobre pode causar câibras, vômitos, necrose hepática, anemia hemolítica, inflamações, destruição da vitamina C, doença de Wilson e doença na artéria coronária [31].

A doença de Wilson foi caracterizada pela primeira vez em 1912 por Kinear Wilson [32]. Trata-se de uma doença que pode até ser fatal pelo acúmulo excessivo de cobre no corpo humano, especialmente no fígado, cérebro e rins. Mudanças degenerativas no cérebro e o aparecimento de cirrose nos rins são considerados sintomas desta doença.

Por outro lado, um distúrbio no metabolismo do cobre pode provocar um excesso do mesmo em alguns tecidos, juntamente com a escassez dele em outros. Este distúrbio é conhecido como doença de Menkes. Esta doença foi descrita pela primeira vez por Menkes e seus colaboradores no ano de 1962 [32]. No entanto, apenas em 1972 os sintomas da doença foram atribuídos ao descontrole da concentração de cobre em alguns tecidos. Esta doença se caracteriza pelo progressivo deterioramento neurológico e normalmente é fatal para crianças em torno de três anos. A morte freqüentemente ocorre devido a uma ruptura ou oclusão de artérias [32]. A Tabela 1 apresenta uma comparação entre as concentrações de cobre para uma criança normal e uma criança doente.

Tabela 1: Diferença na concentração de cobre entre crianças com e sem a doença de Menkes [32].

Tecido	Criança doente ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Criança normal ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cérebro	1 – 7	20 - 30
Fígado	10 – 20	50 – 120
Rim	240	10 – 20
Duodeno	50 – 90	7 – 29

1.2.2 –LEGISLAÇÃO SOBRE O COBRE

A legislação sobre o cobre também é determinada no Brasil pela portaria de número 36 do Ministério da Saúde [18]. Para a água potável usada para o consumo humano, o limite máximo permitido é de 1 mg L^{-1} . Além disto, outra portaria do Ministério da Agricultura [28] limita em 5 mg L^{-1} , o teor do mesmo em bebidas alcoólicas. Trata-se do único metal controlado pela legislação brasileira neste tipo de bebidas.

1.3 – ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO (PSA)

Em 1976, Jagner e Graneli [33] descreveram uma nova técnica analítica para determinação de traços de metais denominada análise de redissolução potenciométrica (PSA). Neste trabalho pioneiro, diferentemente das técnicas de redissolução até então conhecidas, a oxidação dos analitos previamente depositados no eletrodo era realizada por espécies oxidantes presentes na solução, sendo abandonado o controle potencioestático. Estes oxidantes são transportados para a superfície do eletrodo pelo processo de difusão.

Esta técnica teve sua origem junto aos métodos polarográficos (mais precisamente, da voltametria de redissolução anódica). Em ambas as técnicas, os metais das amostras são eletroliticamente concentrados por deposição num eletrodo antes da realização da análise [34].

As duas técnicas, porém, diferem na forma como os metais são redissolvidos e como o sinal analítico é obtido. Em voltametria de redissolução anódica (ASV), a redissolução é realizada eletroquimicamente pela aplicação de uma varredura linear de potencial sobre o eletrodo de trabalho em determinado período, sobre o qual a corrente que circula pelo eletrodo é registrada em função do potencial aplicado. Quando tal potencial se aproxima do potencial de oxidação de um dos metais antes depositado, inicia-se a reoxidação do mesmo para a solução [34].

Redução – Pré-concentração Metal amalgamado Reoxidação – Determinação

Figura 2: Representação esquemática da análise por redissolução

Esta reoxidação vem acompanhada por um aumento na corrente medida. Cada metal é deste modo identificado pela presença de um máximo de

corrente/potencial. A posição do máximo (E_p) é característica de cada metal e sua altura (I_p) é proporcional a concentração do metal na solução, quando em sua faixa linear e na ausência de outras espécies eletroativas. Este sinal vem sobreposto com uma corrente de fundo não faradaica que se origina nos processos de carga e/ou descarga da dupla camada elétrica entre a solução e o eletrodo, o que se constitui (via de regra) no maior obstáculo para ser superado em baixos limites de determinação. Este fenômeno pode ser minimizado com a utilização de microeletrodos.

Em PSA, porém, nenhum controle é feito no potencial do eletrodo de trabalho durante a redissolução do metal, que é realizado usando um oxidante químico em solução ou pela aplicação de uma corrente constante.

As condições de trabalho são condicionadas de tal modo que a velocidade de oxidação dos metais depositados permaneça constante ao longo do processo de redissolução. Tal velocidade é determinada pela corrente de difusão do oxidante, que difunde da solução até a superfície de eletrodo. Sob estas condições, o sinal analítico é registrado monitorando o potencial do eletrodo de trabalho em função do tempo. As curvas obtidas deste modo podem ser interpretadas como sendo fornecidas por uma titulação redox de metais depositados em que um titulante é adicionado a eles em uma velocidade constante.

A característica mais importante da técnica de redissolução é que os metais dissolvidos concentram-se no eletrodo de trabalho durante o tempo de eletrodeposição, aumentando assim substancialmente os limites de detecção. Esta propriedade proporciona ao analista uma grande flexibilidade com base na escolha do tempo apropriado de concentração. Para amostras mais concentradas, o tempo de deposição (ou coleta) pode ser pequeno, ao passo que para baixas concentrações, este tempo pode ser significativamente aumentado, expandindo assim a faixa útil de trabalho. A Tabela 2 apresenta um resumo da comparação entre PSA e ASV [35].

Tabela 2 – Comparação entre as técnicas: ASV e PSA

	ASV	PSA
1 ^a Etapa	Deposição eletroquímica $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M(Hg)$	Deposição eletroquímica $M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M(Hg)$
2 ^a Etapa	Redissolução Eletroquímica com variação controlada de E $M(Hg) \rightarrow M^{n+} + ne^{-} + Hg$	Redissolução química ou corrente constante $2M(Hg) + nHg^{+2} \rightarrow 2M^{n+} + nHg$
Sinal analítico	i_p (nA)	τ (ms)
Interferentes	<ul style="list-style-type: none"> - Formação de compostos intermetálicos - Substâncias orgânicas. - Outras substâncias eletroativas. 	<ul style="list-style-type: none"> - Formação de compostos intermetálicos - Grandes excessos de substâncias eletroativas ou ainda substâncias que adsorvam fortemente.

 i_p – corrente de pico τ - tempo de redissolução ne^{-} – número de elétrons M^{n+} - íon metálico na forma oxidada

M(Hg) – metal amalgamado

HMDE – eletrodo de gota pendente de mercúrio

1.3.1 – VANTAGENS DA PSA

A análise de redissolução potenciométrica apresenta algumas vantagens sobre voltametria de redissolução anódica, as quais são resumidas a seguir:

1. A análise de redissolução potenciométrica pode ser implementada usando um equipamento de três eletrodos, um amplificador operacional de alta impedância, um registrador x/t e um potenciostato. O uso do potenciostato pode ser simplificado para aplicar um único potencial (e.g. -1,25 V versus SCE, onde diversos metais de interesse na análise seriam reduzidos e a formação de hidrogênio minimizada quando utilizado o eletrodo de mercúrio em eletrólito adequado). Além disso, os tempos podem ser medidos com maior facilidade do que micro-correntes e não é necessário o uso de rampa de potencial (como no caso da ASV), sendo que, os resultados podem ser obtidos em instrumentos de menor custo.
2. Ambas as técnicas, ASV e PSA são multielementares. A largura dos picos em ASV e conseqüentemente a discriminação entre diferentes elementos são uma função entre concentração do analito e a velocidade de incremento do potencial. Isto de alguma maneira complica a análise de amostras que contenham espécies em diferentes faixas de concentrações, porque a resolução adequada só pode ser conseguida aplicando uma rampa de potencial lenta (que prolonga a análise) ou alterando a velocidade do incremento durante a redissolução. Já no caso do PSA, devido ao potencial do eletrodo ser controlado por um processo de oxidação, a velocidade do incremento é otimizado automaticamente. Desta forma, a discriminação de sinal é mais adequada, qualquer que seja a faixa de concentração do analito.
3. Foi demonstrado ser possível utilizar a técnica PSA em amostras com forças iônicas tão baixas quanto $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Também é possível fazer a determinação de analitos em meio de solventes orgânicos polares, como propanol, ácido acético e na presença de espécies orgânicas eletroativas, desde que não sejam depositadas (e conseqüentemente não alterem a deposição) no eletrodo ou mude

a velocidade de oxidação dos analitos em questão. Em contraste com ASV, não flui nenhuma corrente pela amostra durante a redissolução. Esta característica pode ser importante para estudos envolvendo equilíbrios químicos, como por exemplo a análise de metais livres na presença de ácidos húmicos, onde a adição de eletrólito alteraria estes equilíbrios.

4. Como em ASV, os sinais de PSA se sobrepõem com um sinal de fundo devido a correntes que fluem entre o eletrodo e a interface da solução. Porém, sinais de fundo em PSA são menos significativos.
5. PSA também é satisfatória para análises de metais pesados em concentrações na faixa de 0,1 a 1,0 mg L⁻¹, onde não há necessidade da remoção do oxigênio. As concentrações constantes de oxigênio numa amostra podem ser usadas como vantagem na oxidação durante a redissolução. No entanto, o devido cuidado deve ser tomado para que a solubilidade do analito na fase de mercúrio (em especial no caso de filmes) não seja excedida. Em compensação, amostras ácidas precisam ser tamponadas durante a etapa de concentração, a fim de evitar formação de compostos insolúveis ou a hidrólise das espécies.

Por outro lado, PSA também pode conduzir a interpretações errôneas, as quais são comuns a todas as técnicas que envolvem eletrodos com filmes de mercúrio ou eletrodos sólidos, como podemos ver a seguir:

1. Como todas as outras técnicas que usam eletrodos sólidos ou filmes de mercúrio, PSA é afetado pela formação de compostos intermetálicos. Como exemplo citamos os compostos intermetálicos de cobre-zinco que causam severas interferências quando um deles é analisado numa amostra onde se encontram os dois metais. Contudo, a exemplo do que ocorre em outras técnicas, esta interferência pode ser superada com a adição de gálio.
2. A diminuição da concentração do oxidante durante a redissolução constitui-se em outra desvantagem para PSA. Este problema pode ser evitado utilizando um

eletrodo com área pequena (microeletrodos) ou utilizando a técnica de redissolução potenciométrica a corrente constante.

3. Em PSA, o uso do Hg^{2+} como oxidante elimina o risco da destruição do filme em análises consecutivas: durante a redissolução, o potencial do eletrodo varia até as proximidades do E_p do mercúrio, onde o processo é interrompido automaticamente. Consequentemente, a oxidação do filme é deste modo dificultado. Com isto, também, não existe nenhum risco de oxidação da superfície do eletrodo. Usando um oxidante diferente do Hg^{2+} , aumenta consideravelmente o risco do filme de mercúrio ser destruído, de forma que ele deve ser regenerado com maior frequência. Quando for utilizado o método onde a redissolução é provocada pela aplicação de uma corrente constante, o fenômeno acima também é verdadeiro, uma vez que as correntes normalmente utilizadas estão na faixa de 10^{-6} a 10^{-7} A. Estas correntes não são capazes de destruir um filme ou mesmo afetá-lo sensivelmente, uma vez que estas análises são realizadas em poucos segundos e além disto, o tempo de redissolução é previamente fixado. Para a utilização dos eletrodos apresentados neste trabalho, as características desta técnica descritas acima também são importantes, uma vez que se trata de um transdutor constituído por uma camada muito fina de ouro.
4. Análises por redissolução, tanto as potenciométricas como as voltamétricas, estão particularmente bem adaptadas para determinação de metais pesados em amostras líquidas, onde nenhum pré-tratamento é necessário. O tempo gasto em cada análise está condicionado ao tempo de formação do filme e do tempo necessário para concentração do analito. Isto tornou obrigatória a automação da técnica. Por outro lado, o tempo de formação do filme e de concentração do analito pode ser controlado usando um microprocessador, tornando também a aquisição de dados do processo de redissolução muito rápidos. O uso de tais unidades levou algumas vantagens para estas técnicas, entre elas, melhor sensibilidade, seletividade e rapidez. O uso do sistema de injeção em fluxo também contribuiu para este propósito, aumentando a seletividade e a velocidade das análises.

5. A análise direta por redissolução somente é possível para um pequeno número de analitos com sensibilidade adequada (quando é usado o eletrodo de mercúrio), proporcionando outra limitação importante para ASV e PSA. Isto é particularmente verdadeiro para PSA, quando o oxigênio dissolvido é usado como oxidante. A maneira de estender a aplicação para uma faixa mais ampla de analitos requer um aperfeiçoamento no depósito (sendo anódico ou catódico) e/ou na etapa de redissolução, usando, por exemplo, um eletrodo que não seja de filme de mercúrio (eletrodo de ouro ou grafite) ou um oxidante diferente do Hg^{2+} e oxigênio dissolvido (corrente constante).

1.3.2 - ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO OXIDATIVA (OPSA)

Esta técnica [34-36] está baseada na oxidação de íons metálicos previamente reduzidos sobre o eletrodo. Esta oxidação pode ser provocada pela adição de um agente oxidante à solução ou pela aplicação de uma corrente constante positiva. Os íons metálicos (M^{n+}) são reduzidos à sua forma metálica no filme de mercúrio ou sobre um eletrodo sólido, segundo a equação:

Durante a etapa de redissolução, o controle potencioestático é removido e os íons metálicos são redissolvidos para a solução. Na maioria das vezes, o agente oxidante é o Hg^{2+} , mas isto depende do analito a ser determinado:

O Hg^{2+} pode ser usado para dissolver os metais zinco, cádmio, chumbo, cobre, bismuto e tálio [37 – 41]. Oxidantes fortes como $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ou KMnO_4 são

usados para a determinação de mercúrio [42]. O oxigênio dissolvido pode ser usado, ao invés de Hg^{2+} [43], mas os sinais são mal definidos e pouco reprodutíveis, quando os metais se encontram em níveis de traços.

Na etapa de redissolução, o potencial do eletrodo cai até o valor do potencial redox do oxidante utilizado. O analito é oxidado pela ação do agente químico oxidante adicionado à solução segundo a equação (2a e 2b) e os metais são redissolvidos obedecendo a seus potenciais redox característicos conforme o meio onde o processo ocorre.

Partindo-se do princípio que a difusão do oxidante ocorre a uma velocidade constante, que a temperatura e as condições de agitação também sejam constantes e o oxidante esteja em excesso, a equação analítica para OPSA será [34]:

$$\tau = K \cdot [\text{M}^{n+}] \cdot t_d \quad (3)$$

Onde: τ = Tempo de redissolução (ms)

K = Constante de oxidação do metal

$$K = \frac{0,30 D_0^{7/3} A^2}{\kappa^2 v^{1/3} V^2 [\text{Ox}]^2}$$

A = Área do eletrodo

D = Coeficiente de difusão do metal (m^2s^{-1})

Ox = Concentração do oxidante

V = volume da camada de difusão

v = viscosidade cinemática

κ = Coeficiente de proporcionalidade

$[\text{M}^{n+}]$ = Concentração do metal (mol L^{-1})

t_d = Tempo de deposição (s)

A expressão anterior é a base da técnica PSA para determinação de metais, onde os tempos de redissolução para os mesmos são proporcionais à concentração do metal na solução. Como o tempo de redissolução é diretamente proporcional ao tempo de deposição, podemos concluir que podem ser determinadas concentrações muito pequenas pelo uso de tempos de eletrólise suficientemente longos.

OPSA é uma técnica que além ser útil para quantificação de analitos, pode também ser usada para identificação qualitativa de diferentes elementos, uma vez que segue a equação de Nernst [44]:

$$E_s = E_{M(Hg)}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[M^{n+}]_{\text{sup. elet.}}}{[M(Hg)]} \right)$$

Onde: E_s = Potencial de redissolução

$E_{M(Hg)}^0$ = potencial redox para o metal amalgamado

n = número de elétrons transferidos na reação

$[M^{n+}]_{\text{sup. elet.}}$ = concentração do analito na superfície do eletrodo durante a redissolução do metal amalgamado

$M(Hg)$ = concentração do metal no mercúrio

Demais constantes: valores usuais

Segundo a equação de Nernst, a ordem em que os metais amalgamados são oxidados, é uma função de seus potenciais redox $E_{M(Hg)}^0$ individuais. Como os valores dos potenciais padrões dos elementos são conhecidos, a identificação qualitativa dos diferentes elementos é facilmente realizada.

A Figura 3 mostra um potenciograma típico de redissolução com as respectivas etapas e parâmetros analíticos:

Figura 3: Potenciograma de redissolução típico

1 - Etapa de deposição a um E_d constante (segundos)

2, 3 e 4 - Etapa de redissolução – sinais analíticos das espécies

5 - Redissolução do mercúrio

E - Potencial

t_d - Tempo de deposição (segundos)

τ - Tempo de redissolução (milissegundos)

1.3.3 - ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO REDUTIVA (RPSA)

A maior parte dos trabalhos em PSA utilizam o modo oxidativo para determinação de metais. A técnica RPSA está baseada na redução de íons oxidados na superfície do eletrodo [45]. Esta redução pode ser provocada por um agente redutor ou pela aplicação de uma corrente constante negativa.

Esta técnica tem sido menos freqüentemente utilizada. Segundo a literatura, podem ser usados como agentes redutores: a hidroquinona para determinação de Mn^{+2} [45]; metais amalgamados (sódio ou zinco) para análise de seleneto, sulfeto,

cloreto e iodeto [46]. Alternativamente foi utilizado a aplicação de corrente constante (negativa) para redução de selênio [47].

Existem várias dificuldades para selecionar um redutor químico: seu potencial de oxidação deve ser, pelo menos, 200 mV mais negativo que o potencial de redução do analito; o redutor deve ser bem estável na solução e a reação eletroquímica redox deve ser reversível [34].

1.3.4 - ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO ADSORTIVA (APSA)

Nesta técnica, o analito é pré-concentrado por adsorção, possibilitando a determinação de substâncias orgânicas e inorgânicas que não podem ser depositadas por eletrólise [48]. A técnica é caracterizada pela presença de uma substância que adsorve sobre o eletrodo (pré-concentração). Os processos de adsorção de espécies complexas podem ser explorados tanto para a quantificação do metal central deste complexo ou em casos favoráveis, para quantificar indiretamente o ligante não eletroativo.

A literatura reporta alguns trabalhos usando esta técnica: determinação de níquel e cobalto com dimetilglioxima [49]; cromo, urânio e irídio na presença de complexantes [50]; dopamina com um eletrodo modificado com nafion [51]; DNA e RNA usando um eletrodo de grafite [52].

1.3.5 – ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO A CORRENTE CONSTANTE (CCPSA)

Alguns autores consideram esta técnica como uma variante de PSA [53], outros afirmam que deveria ser chamado de análise cronopotenciométrica. Nesta

técnica, o metal (analito) é redissolvido por uma corrente constante de oxidação ou de redução que passa através do eletrodo de trabalho no lugar de um oxidante ou redutor químico. Para promover a oxidação do analito, a corrente a ser aplicada é positiva e para reduzir o analito, a corrente aplicada deve ser negativa.

Em ambas as técnicas (PSA e CCPSA), o tempo necessário para que o analito seja oxidado é diretamente proporcional à concentração do metal em solução, quando em sua faixa linear. Esta técnica foi intensamente utilizada em sistemas em fluxo [6, 47, 54], como também na determinação de chumbo em gasolina [55].

Nesta técnica, assim como em voltametria, há passagem de corrente elétrica durante a redissolução, ocasionando interferências de espécies eletroativas presentes nas amostras.

Quando a técnica de redissolução potenciométrica é utilizada, uma etapa importante do trabalho está na otimização da corrente (CCPSA) ou da concentração do agente químico (PSA) usado para promover a oxidação ou redução do analito previamente concentrado sobre o eletrodo. Nesta etapa do experimento, é muito mais simples e prático otimizar a corrente do que o oxidante químico a ser utilizado. Além disso, usando CCPSA é eliminada a utilização do mercúrio (oxidante químico mais utilizado) que é considerado um elemento altamente tóxico. Este aspecto é especialmente importante quando esta técnica é utilizada em análises de rotina.

1.3.6 – ANÁLISE POTENCIOMÉTRICA DE REDISSOLUÇÃO DERIVATIVA (DPSA)

Esta variante da análise potenciométrica de redissolução foi desenvolvida por Jagner e Aren [56] a fim de facilitar a avaliação do sinal analítico, usando a derivação do sinal obtido na amostra de modo convencional. Inicialmente (ainda na década de 70), a derivação do sinal era obtida com auxílio de circuitos eletrônicos. Atualmente, o potencial do eletrodo de trabalho é registrado com ajuda de um

programa de computador que faz a primeira derivada do sinal obtido. O gráfico dt/dE vs E é obtido exibindo um pico, onde a curva convencional apresentaria uma interrupção brusca da variação do potencial em função do tempo, porém com maior facilidade e precisão. Assim como PSA, DPSA também é pouco afetada pela presença de pares redox em solução.

A Figura 4 indica os sinais obtidos pelas técnicas PSA e DPSA.

Figura 4: Diferenças entre as técnicas PSA e DPSA

(A) Sinal obtido por redissolução potenciométrica (PSA)

(B) Sinal obtido por redissolução potenciométrica derivativa (DPSA)

A curva A mostra um potenciograma obtido usando PSA, ilustrando o comportamento do eletrodo de trabalho durante a redissolução (potencial versus tempo). A curva B mostra o mesmo potenciograma obtido usando DPSA.

1.4 – CONSTITUIÇÃO DOS DISCOS COMPACTOS GRAVÁVEIS

Discos compactos graváveis (CD-Rs) são constituídos por uma base de policarbonato sobre a qual é fixada uma camada orgânica fotossensível (cianina, ftalocianina ou azo compostos), onde ocorre o processo de gravação. Sobre este filme é depositada pelo processo de sputtering uma fina camada de material refletor, que por sua vez é recoberto por um ou dois filmes poliméricos protetores. O primeiro filme polimérico serve para a proteção do material refletor; o segundo, quando existe, serve para proteção do logotipo da empresa e/ou outras informações

ao consumidor. A camada refletora pode ser constituída por uma fina camada de ouro ou prata, cuja espessura varia entre 50 e 100 nanômetros e uma superfície com área total em torno de 100 cm^2 [57-59]. A constituição típica de um CD-R está representada na Figura 5.

Figura 5: Constituição do CD-R

As diferentes colorações dos CDs encontrados no mercado devem-se ao tipo de composto orgânico fotodegradável utilizado em sua produção. Quando são utilizadas cianinas, a coloração é verde, ao passo que quando são usadas ftalocianinas, a coloração do CD-R é amarela. A coloração verde (= cianinas) pode mascarar a identificação do material refletor, mas quando isto não acontece, ele é facilmente identificado pela cor característica do metal utilizado [60, 61].

Existem controvérsias quanto à durabilidade dos CD-Rs. Segundo a Mitsui, uma marca encontrada no mercado [62], a gravação realizada na presença de ftalocianina é segura por 100 anos, enquanto que no CD-R usando cianina, este tempo cai para 20 anos. Entre a utilização de ouro ou prata como material refletor, conforme a literatura [57], o ouro possui vantagens sobre a prata, devido a este material ser mais confiável em altas velocidades de gravação ou leituras do CD-R, porque as fendas (trilhas) são melhor definidas (devido a sua maior maleabilidade) e isto, com o tempo, se tornará cada vez mais importante, à medida que a quantidade

de informações e a velocidade das gravações e leituras dos CD-Rs forem aumentando.

No mercado, existem três tipos de discos compactos, conforme é apresentado na Figura 6 [63].

Figura 6: Composição dos diferentes tipos de CD

Dentre estes, discos compactos regraváveis (CD-RWs) diferem da composição dos CD-Rs pela presença de uma segunda camada metálica e de um filme dielétrico. A presença destes dois novos constituintes propiciam ao CD-RW características que tornam a regravação possível. Os CDs comuns diferem dos CD-Rs pela ausência da camada orgânica fotodegradável e pela substituição da película de ouro ou prata por alumínio. O processo de gravação, neste caso, ocorre por estampagem, onde inicialmente existe a necessidade da confecção de um CD mãe (matriz). No caso dos CD-Rs, apenas as trilhas são previamente estampadas.

1.5 – OBJETIVOS DA DISSERTAÇÃO

O objetivo inicialmente proposto para este trabalho foi o desenvolvimento de eletrodos de ouro a partir de discos compactos graváveis e sua aplicação em métodos eletroanalíticos. As principais etapas previstas foram:

- a) Verificar o desempenho dos CDtrodos em comparação a um eletrodo comercial de ouro.
- b) Explorar as várias possibilidades de utilização de eletrodos de ouro, tanto na forma de eletrodos convencionais (macroeletrodos), associados ou não com análise por injeção em fluxo, como também na forma de eletrodos de banda (microeletrodos), com uma das dimensões na faixa de nanometros.
- c) Avaliar a película de ouro presente em discos compactos graváveis para identificar o grau de pureza da mesma e a potencialidade de sua utilização como eletrodo de ouro.
- d) Desenvolver metodologias associadas a métodos de análise em fluxo, visando a quantificação de baixas concentrações de espécies metálicas.
- e) Realizar aplicações visando a quantificação de tais espécies em amostras reais.

2 – PARTE EXPERIMENTAL

2.1 – INSTRUMENTAÇÃO E REAGENTES

Os experimentos eletroanalíticos foram realizados em um potenciostato PGSTAT 20 da Eco Chemie interfaciado a um microcomputador Pentium 200 MHz. Para ensaios por espectroscopia de Emissão e Absorção Atômica utilizaram-se respectivamente os equipamentos Spectro. (Spectro Flame Module) e Perkin Elmer, modelo 703. Para experimentos onde agitação magnética reproduzível foi necessária, foi utilizado o agitador magnético da marca Metrohm, modelo 728. Nos experimentos em FIA foi utilizada uma bomba peristáltica da Ismatec (MS REGLO, Zurich). Como transdutor de ouro comercial foi usado um eletrodo de ouro da metrohm (modelo 6.1204.140).

Análises por Difração de Raios X, foram feitas em um X-Ray Diffractometer da Universal, modelo URD 6 e nas análises por RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), utilizou-se o acelerador Tandem, modelo 55 DH/NEC. Tais determinações foram realizadas na Escola Politécnica e no Instituto de Física da USP, respectivamente. As imagens dos eletrodos foram feitas com auxílio de um microscópio de marca Panasonic, modelo GP-KR222.

Os padrões primários utilizados no trabalho (cobre e mercúrio) foram diluídos a partir de soluções estoque comerciais de 1000 mg L⁻¹ da Merck. Todas os demais reagentes ou soluções usadas nos experimentos foram preparados a partir de reagentes de grau analítico (Sigma ou Merck). Para a dissolução e diluição dos reagentes utilizou-se água filtrada, destilada em destilador de quartzo e a seguir deionizada em sistema NANOpure UV da Barnstead (18 MΩ).

2.2 – CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Durante todo desenvolvimento do trabalho foi usado um sistema convencional de três eletrodos: eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar.

O eletrodo de trabalho consistiu numa adaptação de filmes de ouro encontrados nos discos compactos graváveis. Como foram desenvolvidos diferentes protótipos de eletrodos, considerou-se mais adequado a discussão dos aspectos experimentais dos mesmos de forma bastante detalhada nas diversas etapas deste trabalho.

O eletrodo de referência utilizado em todos os experimentos eletroanalíticos foi de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{(\text{sat. em NaCl})}$ construído no próprio laboratório. Foi dada preferência à utilização de eletrodos de referência miniaturizados, adaptados no interior de ponteiros de micropipeta automática, como já descrito anteriormente [64]. Nas medidas envolvendo análises em fluxo foi utilizado um tubo de aço inoxidável (extraído de uma agulha hipodérmica) como eletrodo auxiliar. Nos experimentos em células estacionárias (in batch), o eletrodo auxiliar foi de platina.

2.3 – REMOÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Uma etapa importante do trabalho foi o aprendizado para a remoção dos filmes poliméricos, visando o acesso à camada de ouro. Inicialmente foram testados alguns compostos orgânicos (acetona, benzeno, clorofórmio) sem grande sucesso. A seguir, percebeu-se que a utilização do ácido nítrico concentrado era satisfatório. Após o ataque químico, um jato de água é suficiente para a remoção do material que restou na região atacada.

O tempo necessário para que este ataque químico dê resultado varia entre CD-Rs de diferentes procedências. Na grande maioria porém, o processo ocorre em

poucos minutos, como é demonstrado na Figura 7. Em alguns casos, este processo levou um tempo maior para que isto ocorresse. Um estudo mais aprofundado sobre o assunto não foi realizado, visto que não constitui no tema central desta dissertação.

Figura 7: Ataque das camadas poliméricas com HNO_3 concentrado

A – Sem ataque

B – Início do ataque (~ 20 s)

C – Formação de “bolha” (~ 120 s)

D – Após lavagem com água

2.4 – PRINCIPAIS ELETRODOS (DE TRABALHO) DESENVOLVIDOS

Ao longo dos trabalhos, foram desenvolvidas diferentes formas de utilização dos eletrodos de ouro confeccionados a partir de CDs graváveis. Dentre estas formas, cabe destacar:

- Nanoeletrodos ou eletrodos de banda
- Eletrodo laminar para célula em fluxo

- Eletrodo em forma de anel para célula em fluxo
- Macroeletrodos ou eletrodos convencionais para célula estacionária

Maiores detalhes da construção destes eletrodos serão descritos e discutidos no capítulo seguinte, juntamente com os resultados.

3 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

COMENTÁRIOS PRELIMINARES

Ao observar o filme de cor amarela dos primeiros discos compactos graváveis utilizados no laboratório, o orientador do presente trabalho teve a intuição de que poderia tratar-se de filmes de ouro. Na época, a utilização dos CDs graváveis ainda era novidade e o preço de cada CD significativamente maior que nos dias atuais. A primeira idéia era a de utilizar os CDs como eletrodos de banda (apesar de na época, não se ter idéia da espessura destes filmes). Uma ou duas semanas depois deste primeiro contato, o colega Robinson Mioshi conseguiu obter dois CDs danificados, com os quais foram feitos os primeiros testes. Comprovou-se a boa condutividade (da película de ouro) simplesmente espetando duas pontas de prova através do filme de proteção. A etapa seguinte envolveu o aprendizado de como remover os filmes poliméricos que protegem a película de ouro, como descrito nas páginas anteriores (item 2.3). Nos itens a seguir são descritas as etapas que seguiram, que envolveram testes de caracterização e a utilização destes filmes de ouro como eletrodos de trabalho.

3.1 – CARACTERIZAÇÃO DA PELÍCULA DE OURO

No início do trabalho não se dispunha de várias informações sobre diversos aspectos relativos aos discos compactos graváveis. A pureza do ouro utilizado na confecção destes discos era por nós desconhecida. Para obtermos informações sobre a pureza e constituição de tais filmes metálicos, foram realizadas análises por Raios X, RBS, caracterização eletroquímica e ainda análise elementar por ICP-AES.

O resultado obtido por difração de Raios X, apresentado na Figura 8, mostra sobreposto o espectro obtido com uma película de CD-R com um filme de ouro de alta pureza depositado sobre vidro. Este resultado indica que a película de ouro do CD-R estudado apresenta pureza elevada e além disto, possui maior uniformidade quando comparado com o espectro do filme de ouro depositado por sputtering sobre vidro. Esta análise foi realizada com diferentes CD-Rs, onde foram obtidos resultados idênticos.

A análise de filmes de um CD-R realizada por RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry), é apresentada na Figura 9. Neste experimento, o resultado obtido é comparado com um sinal padrão para ouro, observando-se um comportamento idêntico, comprovando também a alta pureza da lâmina de ouro. A pequena diferença no sinal da linha base, foi atribuída à presença do policarbonato no caso da amostra de ouro do CD-R.

Figura 8: Análise da película de ouro do CD-R por Difração de Raios X

Figura 9: Análise da película de ouro do CD-R por RBS (r11071a3 = CD-R)

Outro aspecto explorado foi a comparação do comportamento eletroquímico dos novos eletrodos (CDtrodos). A Figura 10 compara os voltamogramas cíclicos obtidos com um eletrodo comercial (A) e com um CDtrodo (B). Tais voltamogramas cíclicos foram obtidos em meio de ácido sulfúrico 0,2 mol L⁻¹, condição já bem estabelecida na literatura [65]. Em ambos os experimentos observa-se um comportamento característico, com o aparecimento de um pico de

oxidação do ouro próximo a 1,2 V e um pico de redução do filme de óxido formado em potencial próximo a 0,9 V.

Figura 10: Comparação entre o eletrodo comercial e o CDtrodo

A: Eletrodo de ouro comercial (área = 3,15 mm²)

B: Eletrodo confeccionado a partir de um CD-R (área = 2,83 mm²)

Eletrólito: 0,2 mol L⁻¹ de H₂SO₄

Velocidade de varredura: 20 mV s⁻¹

Como pode ser observado, o CDtrodo possui um comportamento idêntico ao apresentado pelo eletrodo comercial (Metrohm). Estes resultados também são análogos aos apresentados na literatura [65]. As correntes apresentadas não são iguais pelo fato das áreas dos eletrodos serem diferentes: CDtrodo (2,83 mm²) e eletrodo comercial (3,15 mm²).

Análises via ICP-AES também confirmaram a elevada pureza dos filmes de ouro. Neste estudo, confirmou-se a ausência de Ag, Al, Zn, Cu e Ni. Na mesma oportunidade, fez-se um estudo exploratório dos CDs comuns, cuja película metálica é constituída por alumínio e de CD-Rs de prata. Em ambos os casos, a análise por ICP-AES indicou que os filmes apresentam elevada pureza. Apenas em um caso envolvendo CDs comuns (com película de alumínio) foi observada a presença de cobre.

3.2 –NANOELETRODOS

A primeira idéia que surgiu ao se descobrir os CD-Rs foi a de explorar os finos filmes de ouro para a construção de eletrodos de banda, a exemplo dos eletrodos a base de filmes de grafite, desenvolvidos anteriormente [66]. No presente caso, havia a vantagem de explorar algo já produzido em massa, ao contrário do que ocorreu nos estudos anteriores [67, 68]. Àquela altura, imaginava-se que o filme de ouro era de dimensões micrométricas. Mais tarde é que foi verificado na literatura (e o baixo preço de um CD-R confirma isto) que a espessura do filme é nanométrica.

3.2.1 – ELETRODO DE BANDA EM FORMA DE “SANDUÍCHE”

Os eletrodos de banda [69] foram construídos pela fixação de uma parte da película de ouro entre dois blocos de acrílico ou de vidro (Figura 11).

Uma pequena fatia da película de ouro foi retirada do CD-R (sem a remoção dos filmes poliméricos) e com auxílio de uma resina epóxi fixada entre os dois blocos de acrílico. A secagem ocorreu sob pressão durante 24 horas. Após esta etapa, uma extremidade foi usada para o contato elétrico (cola de prata) e a outra, após polimento adequado foi utilizada como área de contato do eletrodo, a qual era colocada em contato com a solução eletrolítica. Este polimento foi realizado com auxílio de lixas d'água de diferentes granulometrias. Inicialmente usava-se uma lixa 600 e posteriormente lixa 1000. O polimento final foi feito com alumina (0,05 μm).

Figura 11: Microeletrodo de banda “sanduíche”

3.2.2 – ELETRODO DE BANDA COM COBERTURA DE RESINA.

A segunda forma de construção [70], apresenta uma facilidade maior no momento da confecção do eletrodo. Após a remoção dos filmes poliméricos, um pedaço do CD-R foi cortado com o auxílio de uma tesoura (5 mm de largura x 40 mm de comprimento) e uma das extremidades foi coberta por uma resina (esmalte de unhas ou resina epóxi), enquanto que a outra foi utilizada para o contato elétrico. Inicialmente, o contato elétrico entre um fio comum e a película de ouro foi realizado com auxílio de cola de prata e sobre esta (após a secagem) foi aplicado cola epóxi, que conferia resistência mecânica ao conjunto. Em certa oportunidade, experimentou-se simplesmente pressionar o fio utilizado para contato elétrico contra o filme de ouro com o auxílio de uma fita teflon enrolada sob pressão. O resultado foi tão satisfatório que o processo anterior foi substituído, facilitando e diminuindo o tempo para a confecção do eletrodo. A etapa mais longa deste processo passou a ser a secagem da resina, que varia para diferentes produtos (cada resina possui um tempo especificado pelo fabricante).

Para a utilização do eletrodo, fazia-se necessário um polimento cuidadoso do mesmo, até o aparecimento do filme de ouro. Diversas estratégias foram testadas, dentre as quais, polimento com lixa d’água de granulometria 1000 e polimento sobre tecidos, com e sem alumina. Além disto, foi realizado um tratamento eletroquímico em meio de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl aplicando-se um potencial próximo a oxidação do ouro neste meio (0,65 V). Nenhum procedimento levou a resultados

muito satisfatórios. Na maioria das tentativas, o eletrodo não apresentou o comportamento esperado para sensores que apresentam (uma das) dimensões nanométricas. A Figura 12 (A) apresenta o nanoeletrodo com cobertura de resina.

Vista frontal da película de ouro aumentada em aproximadamente 600 vezes

Figura 12: Nanoeletrodo confeccionado a partir de um CD-R (com cobertura de resina)

- a – Fio elétrico comum
- b – Fita de teflon fortemente enrolada
- c – Cobertura de resina (esmalte de unhas)
- d – Área de contato do eletrodo com a solução

3.2.3 – RESPOSTAS DOS NANOELETRÓDOS

Nos primeiros testes, o grau de sucesso foi muito baixo. A presença de bolhas na resina e os problemas gerados devido à ductilidade do ouro foram considerados como as principais causas do mau comportamento dos primeiros eletrodos construídos. A existência de bolhas na resina (especialmente quando situadas nas proximidades da superfície ativa da lâmina de ouro), provocam um comportamento diferente ao esperado para micro (e nano) eletrodos. Pelo fato do ouro ser muito dúctil, observou-se que ao polir o eletrodo, ao invés da extremidade ser desgastada, pedaços do ouro eram “dobrados”, de forma que a superfície em contato com a solução não mantinha as dimensões nanométricas esperadas. Este

problema pode ser observado na Figura 12 (B), onde a lâmina de ouro se encontra parcialmente “dobrada”.

Dentre várias tentativas, algumas (poucas) levaram a resultados bastante satisfatórios. A série de voltamogramas apresentados na Figura 13 correspondem a uma série de adições sucessivas de ferrocianeto que foi obtida com um eletrodo de banda recoberto com esmalte à base de nitrocelulose (esmalte de unhas).

Figura 13: Voltamogramas com soluções crescentes de ferrocianeto utilizando um microeletrodo de banda confeccionado a partir de um CD-R (com cobertura de resina).

Analito: $\text{K}_4\text{Fe(CN)}_6$

Eletrólito: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl

Velocidade de varredura: 10 mV s^{-1}

(a) 0,00	(d) $2,90 \times 10^{-3}$	(g) $5,65 \times 10^{-3}$	(j) $8,25 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
(b) $0,99 \times 10^{-3}$	(e) $3,85 \times 10^{-3}$	(h) $6,55 \times 10^{-3}$	
(c) $1,96 \times 10^{-3}$	(f) $4,75 \times 10^{-3}$	(i) $7,40 \times 10^{-3}$	

As curvas em forma sigmoidal demonstram o comportamento esperado para eletrodos de tamanho nanométrico, onde o processo difusional não linear é predominante. A geometria plana destes eletrodos estreitos é favorável, uma vez que uma de suas dimensões está situada na escala nanométrica. Comparando o sinal gerado pelos eletrodos assim construídos com aqueles produzidos por macroeletrodos de disco, a densidade de corrente é muito superior em nanoeletrodos.

Para o nanoeletrodo de banda utilizado na experiência da Figura 13 (80 nm de largura x 8 mm de comprimento), uma densidade igual a $4 \text{ A mol}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ foi calculada. Esta densidade de corrente é maior do que aquela obtida com microeletrodos de disco com a mesma área, na presença do mesmo analito [71].

Este resultado está de acordo com as equações bem discutidas por Oldham [72], que demonstrou que em um microeletrodo de banda, a corrente não depende somente da área do eletrodo, mas também do seu formato. Quanto maior a relação perímetro/área, maior a contribuição dos processos de difusão não lineares para a reposição do material eletroativo consumido na superfície do eletrodo. Para o presente caso, o perímetro do eletrodo utilizado é 178 vezes maior que o perímetro de um eletrodo de disco com área similar.

Segundo a equação de Nernst, quando o processo no eletrodo é controlado apenas por difusão e na reação houver o envolvimento de apenas um elétron (como é o caso particular do ferrocianeto/ferricianeto), a tangente do gráfico (E vs $\log(I/I_t - I)$) será igual a 0,059 [73]. Onde:

E = potencial na região do E_p

I_t = corrente limite

I = corrente correspondente a determinado potencial

Nesta avaliação, os nanoeletrodos apresentaram um bom comportamento, uma vez que, para os voltamogramas da Figura 13, o valor calculado (0,061 V) estava próximo ao valor acima mencionado. Obteve-se o mesmo resultado com o voltamograma (envolvendo apenas uma etapa) da Figura 14 e o voltamograma cíclico da Figura 15.

Figura 14: Voltamograma usando um nanoeletrodo confeccionado a partir de um CD-R (área maior)
 Conc.: $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ferrocianeto
 Vel. de varredura: 50 mV s^{-1}
 Eletrólito: $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl

Figura 15: Voltamograma cíclico usando um nanoeletrodo confeccionado a partir de um CD-R (área menor)
 Conc.: $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de ferrocianeto
 Vel. de varredura: 50 mV s^{-1}
 Eletrólito: $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl

3.3 – ANÁLISES UTILIZANDO CÉLULAS EM FLUXO

Devido à facilidade de adaptar a película de ouro do CD-R em células em fluxo, foram desenvolvidas duas células diferentes. Ambas são de fácil construção e apresentaram excelente desempenho, como será descrito a seguir.

3.3.1 – CÉLULA DE FLUXO LAMINAR

A utilização dos filmes de ouro presentes nos CD-Rs para a construção de células em fluxo laminares foi explorada com sucesso para a quantificação de mercúrio em água do mar [74, 75]. O diagrama apresentado na Figura 16 representa a célula em fluxo construída em nosso laboratório para este fim. A análise potenciométrica de redissolução a corrente constante foi a técnica eletroanalítica escolhida para tais estudos. Esta preferência pode ser atribuída à elevada sensibilidade e às vantagens inerentes desta técnica, já discutidas na introdução do presente trabalho.

Figura 16: Célula em fluxo laminar para análise de mercúrio

A – Vista lateral

B – Vista superior

C – Vista expandida

a – Blocos de acrílico

e – Eletrodo auxiliar (agulha de aço)

b – Parafusos

f – Eletrodo de referência ($\text{Ag/AgCl}_{\text{sat. em NaCl}}$)

c – Espaçador (polietileno ou borracha)

g – Área do eletrodo (definida pelo espaçador)

d – Fatia de CD-R de ouro

Esta célula consiste em dois blocos de acrílico (4,5 x 2,5 x 2,8 cm), com uma “fatia” do CD-R (da qual os filmes poliméricos foram previamente removidos por ataque com HNO_3 concentrado) prensado entre os mesmos. Acima do CD-R (eletrodo de ouro) é posicionado um espaçador flexível de polietileno ou de borracha. O orifício central deste espaçador determina a área efetiva do eletrodo de ouro. Na utilização do espaçador de polietileno existe uma probabilidade maior de vazamento na célula, o que não ocorre com o separador de borracha. Entretanto, na desmontagem da célula utilizando como separador a borracha, a película de ouro fica aderida à borracha, o mesmo não acontece com o polietileno.

Um “novo” eletrodo pode ser obtido mudando a posição da fatia de CD-R. A facilidade de preparação destes eletrodos e o baixo custo dos mesmos, possibilita que sejam utilizados como eletrodos descartáveis. Neste caso, quando o separador é

de borracha, quanto menor ele for, menor será a área danificada e maior o número de eletrodos descartáveis.

Neste sistema em fluxo, o transporte das soluções é feito através de tubos de polietileno (1 mm), sendo os orifícios dos blocos de acrílico do mesmo diâmetro. O volume da célula em fluxo utilizada nestes estudos foi de 32 μL . O contato no eletrodo de trabalho pode ser feito por conexão direta do “jacaré” do instrumento ou através de um fio comum fixado à extremidade do mesmo. Outra alternativa de conexão é pressionar uma rede de aço sobre a película com ajuda de fita teflon e utilizar as extremidades desta rede para estabelecer o contato elétrico.

O esquema usado para na determinação de mercúrio em fluxo está representado na Figura 17. A amostra é aspirada juntamente com o eletrólito, sem a presença de uma alça de amostragem. Durante o processo de pré-tratamento (limpeza do eletrodo) e a etapa de depósito, o fluxo da amostra é mantido constante, sendo que, durante a etapa de redissolução, o fluxo é interrompido.

Figura 27: Diagrama representativo do sistema usado para determinação de mercúrio em fluxo

Para identificar as condições de trabalho mais satisfatórias para analisar Hg^{2+} na faixa de concentração da ordem de poucos $\mu\text{g L}^{-1}$ usando CCPSA, diversas variáveis experimentais foram otimizadas. Parâmetros como tempo de deposição, potencial de deposição e corrente de redissolução foram estudados empregando uma solução sintética contendo $10 \mu\text{g L}^{-1} \text{Hg}^{2+}$.

A Figura 18 apresenta o sinal obtido em função do tempo de deposição de mercúrio. Quanto mais longo o tempo de deposição, maior é a quantidade de mercúrio acumulado e consequentemente, maior é o tempo necessário para que a

corrente constante aplicada reoxida este material, gerando um sinal analítico proporcional à concentração do íon Hg^{2+} em solução. A excelente linearidade observada entre os tempos de deposição (60 e 1250 seg.) é uma boa evidência da ampla faixa de concentrações que podem ser quantificadas quando são utilizados os CDtrodos associados a métodos de análise em fluxo.

Figura 18: Estudo do tempo de depósito para Hg^{+2} utilizando um CDtrodo adaptado à célula em fluxo laminar

Potencial de depósito: 0,3 V

Corrente de redissolução: 1 μA

Concentração: 10 $\mu\text{g L}^{-1}$

Vazão: 0,5 ml min^{-1}

Eletrólito: 0,05 mol L^{-1} em HCl

O tempo ideal de pré-concentração para uma dada amostra, depende muito do analito, quanto maior sua concentração, menor o tempo necessário para sua deposição.

A figura 19 apresenta a resposta obtida para a uma mesma solução, variando, porém, o potencial de depósito. A possibilidade de utilização de potenciais de deposição diferentes pode ser explorada para a quantificação de vários metais simultaneamente.

Quando o interesse for a quantificação de mercúrio, o potencial de 0,3 V é o mais conveniente, uma vez que a maioria dos metais não são reduzidos nesta condição. Nenhuma interferência foi observada quando 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , e Cr^{3+} eram adicionados em 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ solução de

mercúrio. Também é importante salientar que neste potencial não há a interferência do oxigênio dissolvido na solução, o que facilita e aumenta a rapidez das análises.

Figura 19: Estudo do potencial de depósito para Hg^{+2} utilizando um CDtrodo adaptado à célula em fluxo laminar

Corrente de redissolução: $1 \mu\text{A}$

Tempo de depósito: 300 s

Concentração: $10 \mu\text{g L}^{-1}$

Vazão: $0,5 \text{ ml min}^{-1}$

Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl

A Figura 20 apresenta a relação entre a área de pico e a corrente constante de redissolução utilizada. Estes resultados demonstram que quanto maior a corrente constante aplicada, menor a área do pico. A escolha da corrente de redissolução deve ser realizada levando-se em consideração três fatores: a concentração do analito, a velocidade e a precisão de análise.

Nas análises realizadas com a célula em questão, com concentrações abaixo de $10 \mu\text{g L}^{-1}$, a corrente de $1 \mu\text{A}$ mostrou-se adequada para obtenção de uma boa relação entre velocidade (frequência analítica) e precisão.

Figura 20: Estudo da corrente de redissolução para Hg^{+2} utilizando um CDtrodo adaptado à célula em fluxo laminar

Potencial de depósito: 0,3 V

Tempo de depósito: 300 s

Concentração: $10 \mu\text{g L}^{-1}$

Vazão: $0,5 \text{ ml min}^{-1}$

Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl

Outro parâmetro estudado foi a vazão. Foram testados vazões entre $0,1 \text{ mL min}^{-1}$ a 3 mL min^{-1} , sendo observado um aumento da quantidade de material depositado até uma vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$. Com vazões superiores, percebeu-se que não ocorria melhora significativa do sinal. Adicionalmente, por se trabalhar com uma célula de camada delgada, a pressão interna aumenta significativamente com o aumento da vazão. Nestas condições, após um longo período de trabalho, verificou-se um pequeno aumento do volume da solução interna do eletrodo de referência. Possivelmente a elevada pressão forçou a entrada do eletrólito em fluxo para o interior do eletrodo. Quando a solução do eletrodo de referência não se mantém constante, o seu potencial também passa a variar. Com a variação do potencial do eletrodo de referência, o potencial de pico de um determinado analito passa a não ser o mesmo e a análise quantitativa pode ficar prejudicada. Desta forma, optou-se a trabalhar com a vazão de $0,5 \text{ mL min}^{-1}$ nos demais experimentos.

Além disto, antes do início de uma análise, fazia-se necessário um pré-tratamento do eletrodo de trabalho. A aplicação de um potencial durante 15 segundos próximo da oxidação do ouro mostrou-se muito eficiente ($0,65 \text{ V vs Ag/AgCl}$ em meio de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl).

Após a otimização dos parâmetros acima, foi possível atingir boa repetibilidade. Por exemplo, para uma série de 15 medidas sucessivas de uma solução contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de mercúrio, utilizando tempo de deposição de 180 s, o desvio padrão calculado foi de apenas 1,9%, (representado na Figura 21-A), o que atesta o bom desempenho dos CDtrodos. A Figura 21-B apresenta cinco potenciogramas de redissolução desta série de 15 medidas. Estudo similar foi realizado com outras concentrações de Hg^{2+} . Para medidas repetitivas envolvendo uma solução contendo $1 \mu\text{g L}^{-1}$ de mercúrio, o desvio padrão relativo foi calculado como 7,3 %.

Figura 21: Estudo da repetibilidade do sinal para Hg^{+2} utilizando um CDtrodo adaptado à célula em fluxo laminar

Potencial de depósito: 0,3 V
Tempo de depósito: 180 s
Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl

Corrente de redissolução: $1 \mu\text{A}$
Concentração: $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+}
Vazão: $0,5 \text{ ml min}^{-1}$

A Figura 22 apresenta duas séries de potenciogramas de redissolução para mercúrio, uma série na faixa de $0,5$ a $5 \mu\text{g L}^{-1}$ (A) e outra na faixa de 10 a $50 \mu\text{g L}^{-1}$ (B).

Na curva 22-A, a série de medidas foi realizada após um tempo de depósito de 300 segundos. A regressão linear dos dados experimentais proporcionou um coeficiente de correlação de 0,9997. Nas condições adotadas, o limite de detecção foi estimado em $0,25 \mu\text{g L}^{-1}$ ($s/r = 3$) para um grau de confiança igual a 95%. Concentrações limites mais baixas podem ser atingidas, adotando tempos mais longos de deposição do analito.

A Figura 22-B apresenta a resposta para 10 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ de mercúrio. Para esta série de soluções, um tempo de 180 segundos de depósito foi adotado. A curva analítica resultante destes pontos, também foi altamente linear ($R = 0,9995$).

Figura 22-A: Curva analítica para Hg^{+2} usando um CDtrodo adaptado à célula laminar em fluxo

Potencial de depósito: 0,3 V

Corrente de redissolução: 1 μA

Tempo de depósito: 300 s

Vazão: 0,5 ml min^{-1}

Eletrólito: 0,05 mol L^{-1} em HCl

(a) 0,5

(c) 2

(e) 4

(b) 1

(d) 3

(f) 5 $\mu\text{g L}^{-1}$

Figura 22-B: Curva analítica para Hg^{+2} usando um CDtrodo adaptado à célula laminar em fluxo

Potencial de depósito: 0,3 V

Corrente de redissolução: 1 μA

Tempo de depósito: 180 s

Vazão: 0,5 ml min^{-1}

Eletrólito: 0,05 mol L^{-1} em HCl

(a) 10

(c) 30

(e) 50 $\mu\text{g L}^{-1}$

(b) 20

(d) 40

3.3.1.1 – DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO EM ÁGUA DO MAR

As amostras de água do mar foram coletadas em pontos diferentes, situados próximos da favela México 70, localizada na cidade de São Vicente, São Paulo. Nos locais de coleta, as amostras foram acidificadas até pH 1,0 com ácido nítrico e mantidas sob refrigeração em frascos de polietileno (PET) [76]. Durante o transporte, as amostras foram mantidas em banho de gelo. No laboratório, as amostras foram estocadas em geladeira a 4 °C.

Para a realização das análises, as amostras de água do mar foram filtradas com papel filtro qualitativo para remoção do material particulado. Em seguida, a cada alíquota de 20 mL das amostras previamente acidificadas foram adicionados 50 µL de peróxido de hidrogênio 30 % (v/v). Após esta etapa, as amostras foram submetidas a um sistema de irradiação com luz ultravioleta constituído por uma luminária de mercúrio de 400 W (lâmpada de mercúrio, usada em iluminação pública, sem o corpo de vidro externo).

Figura 23: Fluxograma de abertura das amostras

As amostras foram colocadas em cilindros de quartzo posicionados em torno do bulbo de mercúrio e submetidas à irradiação. Para avaliar o tempo de irradiação necessário, alíquotas de uma mesma amostra foram avaliadas a cada 30 minutos. Verificou-se que após 4 horas e meia de irradiação, não houve mais nenhum aumento de mercúrio livre na solução quando analisados via CCPSA. Para as demais amostras, adotou-se um tempo de 6 horas de irradiação, sob as mesmas condições.

Para remover o excesso de calor do sistema gerado pela lâmpada, inicialmente foi usado um pequeno ventilador. No entanto, percebeu-se que, deixando apenas uma pequena fresta na janela frontal da capela, o fluxo de ar era forte o suficiente para proporcionar uma refrigeração que impedia um maior aquecimento das amostras (evitando uma evaporação excessiva). Como células de irradiação, foram aproveitados os cilindros de quartzo de colunas redutoras, originalmente utilizados em um equipamento de Análise Elementar, os quais seriam descartados pela Central Analítica deste Instituto, uma vez que não tinham mais utilidade para aquele equipamento.

A Figura 24 apresenta um resultado para a quantificação de Hg^{2+} em amostra de água do mar coletada junto da entrada do riacho que corta a favela, usando o método de adição de padrão. Para esta série, o coeficiente de correlação encontrado foi 0,9981 e a concentração calculada como $4,8 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$.

Para validação do resultado obtido pelo método de redissolução potenciométrica à corrente constante, foi realizada uma comparação com o método de vapor frio (Absorção Atômica), onde o resultado para a mesma amostra foi de $4,2 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$, indicando uma razoável concordância com o método utilizando o CDtrodo.

A concentração de mercúrio medido neste ponto de coleta é muito elevada e provavelmente tem sua origem em atividades industriais. Segundo órgãos oficiais de fiscalização do governo (CETESB), o limite máximo aceitável é de $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$. As amostras coletadas em outros locais (em pontos mais distantes do

riacho) apresentaram níveis inferiores de mercúrio, abaixo do limite de detecção de nossa célula, usando o tempo de deposição de 300 segundos.

Figura 24: Quantificação de Hg^{+2} em uma amostra de água do mar usando o método de adição de padrão

Potencial de depósito: 0,3 V

Tempo de depósito: 300 s

Corrente de redissolução: 1 μA

Concentração da amostra: $4,8 \pm 0,6 \mu\text{g L}^{-1}$

Eletrólito: 0,05 mol L^{-1} em HCl

Adições de padrão: (a) 5 (b) 10 (c) 15 (d) 20 e (e) 30 $\mu\text{g L}^{-1}$

3.3.1.2 – ANÁLISE DE MERCÚRIO EM ÁGUA POTÁVEL

Amostras de água potável foram coletadas em uma torneira em nosso laboratório. Para todas as amostras, a concentração de mercúrio estava abaixo do limite de detecção do nosso método. No entanto, para ilustrar a possibilidade de quantificação de mercúrio em água potável, a análise de uma amostra com a adição padrão de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de Hg^{2+} foi realizada.

A Figura 25 apresenta uma série de medidas envolvendo o método de adição de padrão para uma amostra tratada com luz ultra violeta durante 6 horas e posterior acréscimo de $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ de mercúrio.

Para cinco análises sucessivas, a recuperação estava entre 96 e 103 %. A análise da mesma amostra com e sem tratamento por irradiação apresentou resultados muito próximos, o que não ocorre no caso de água de mar.

A metodologia aqui apresentada para análise de mercúrio em água potável e água de mar se mostrou eficiente e com um custo muito reduzido. Uma das vantagens da utilização de células em fluxo na análise de amostras ambientais, é a possibilidade da troca da amostra por um eletrólito inerte antes da redissolução

Figura 25: Determinação de Hg^{+2} em amostra de água potável usando um CDtrodo acoplado à célula em fluxo laminar

Potencial de depósito: 0,3 V

Tempo de depósito: 300 s

Corrente de redissolução: 1 μA

Concentração da amostra: < LD

Eletrólito: 0,05 mol L^{-1} em HCl

Recuperação: 93 a 103 %

Conc. adicionada: 0,5 $\mu\text{g L}^{-1}$ (a)

Adições de padrão: (b) 1, (c) 2, (d) 3, (e) 4, (f) 5 e (g) 6 $\mu\text{g L}^{-1}$

do metal. Desta forma, minimizam-se as possíveis interferências da matriz. Mesmo assim, a presença de espécies eletroativas que depositem simultaneamente durante a etapa de pré-concentração ou adsorvam sobre o eletrodo (dificultando a deposição da espécie de interesse) pode afetar os resultados.

3.3.2 – CÉLULA EM FLUXO COM ELETRODO EM FORMA DE ANEL

Além da célula acima, outra forma de construção de célula em fluxo foi explorada. A idéia inicial era a construção de uma célula em FIA onde o eletrodo de trabalho fosse um anel da espessura da película de ouro (50 a 100 nm). Para tanto, bastavam dois blocos de acrílico, dois espaçadores, um pedaço do CD-R prensado entre os dois, e um orifício de pequeno diâmetro através deste conjunto.

Diversas tentativas para obter orifícios “perfeitos” em fatias de CD-Rs não foram bem sucedidas, mas estes esforços resultaram em uma nova idéia, baseada em uma célula em fluxo contendo um eletrodo em forma de anel [70], como representado na Figura 26.

Figura 26: Célula em fluxo com o eletrodo (CDtrodo) em forma de anel
a,e – Blocos de acrílico
b,d – Separadores de polietileno
c – Fatia do CD-R de ouro
f – Referência ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat. em NaCl}}$)
g – Auxiliar (agulha de aço)
h – Área do eletrodo

Nesta célula, uma fatia de CD-R (c) é fixada entre dois espaçadores de polietileno (b e d) e dois blocos de acrílico (a e e). Um orifício com 3,2 mm de diâmetro foi efetuado perpendicularmente através do meio dos blocos de acrílico e dos espaçadores. A fatia de CD-R foi então posicionada na célula e perfurou-se um orifício de 1 mm de diâmetro no centro do orifício existente no acrílico. No decorrer do trabalho, mostrou-se mais eficiente a perfuração da fatia do CD-R antes da fixação da mesma entre os blocos de acrílico. A montagem das cinco partes (Figura 26 A) produz uma célula com um anel de ouro com $0,07 \text{ cm}^2$ (eletrodo de trabalho). As soluções eram transportadas através de tubos de polietileno (1,5 mm de diâmetro). A figura 26 B apresenta detalhes da região central desta mesma célula.

Na Figura 27 é apresentado o diagrama esquemático do sistema em fluxo que foi utilizado para testar a célula de injeção em fluxo da Figura 26.

Figura 27:Diagrama convencional do sistema FIA usado na célula com o eletrodo em forma de anel

O eletrodo nesta célula em fluxo, a exemplo do eletrodo da célula anterior, pode ser usado em diversas posições. Para tanto, basta fazer diversas perfurações na mesma fatia de CD-R, de forma que a troca de posição da mesma, corresponda à utilização de um novo eletrodo. Neste caso, a distância entre um orifício e outro deve ser de no mínimo duas vezes o raio do canal de entrada da célula em fluxo.

Durante a utilização desta célula, verificou-se que quando foi utilizado espaçador de borracha, a película de ouro ficou aderida ao mesmo, no momento em que a célula foi desmontada. Neste caso, quanto menor for o espaçador, menor será o estrago. O tamanho do espaçador também vai decidir o número de eletrodos possíveis em determinado pedaço de CD-R. Outro material que também pode ser utilizado como espaçador é o polietileno, porém faz-se necessária uma pressão maior para que não ocorra vazamento. Em compensação, a aderência à película de ouro é menor.

Para demonstrar o desempenho desta célula em fluxo, utilizou-se a técnica de amperometria. Esta técnica se baseia em medidas potencioestáticas, mantendo-se uma vazão constante do eletrólito suporte, no qual é injetado um pequeno volume da amostra a ser analisada. Por isso, a contribuição de outros fatores que não os faradáicos, que contribuem para a corrente e diminuem a sensibilidade de técnicas como voltametria cíclica, estão ausentes. Além disso, tem um componente

hidrodinâmico adicional devido ao vazão da solução carreadora, que aumenta a velocidade de transporte de massa e a resposta amperométrica.

Para a otimização de alguns parâmetros usados neste método em fluxo, alguns testes foram realizados. Após esta etapa, adotou-se o vazão de $2,5 \text{ mL min}^{-1}$, alça de amostragem de $100 \text{ }\mu\text{L}$ e potencial fixo em $0,36 \text{ V}$ para soluções de ferrocianeto de potássio.

A Figura 28 mostra uma série de medidas amperométricas obtidas com injeções sucessivas de concentrações crescentes ($12,5$ a $62,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) de ferrocianeto de potássio, em meio de NaNO_3 ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) como solução transportadora.

Picos definidos, reprodutíveis e proporcionais à concentração do analito, são características favoráveis desta célula. Também destaca-se a lavagem efetiva, o baixo ruído e a ausência do efeito de memória (testada com injeções alternadas de soluções de altas e baixas concentrações).

A curva analítica para uma série de medidas resultou em uma resposta altamente linear ($R = 0,9999$). O erro médio calculado para as séries de 6 picos (a-d) ou 3 picos (e) é apresentado junto à Figura 31. Estes resultados confirmam o excelente desempenho desta célula em fluxo.

Figura 28: Amperograma obtido usando célula em forma de anel.

Analito: $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$

Eletrólito: $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em KNO_3

Potencial : $0,36 \text{ V}$

Vazão: $2,5 \text{ ml min}^{-1}$

Volume de amostra: $100 \mu\text{l}$

	a	b	c	d	e
Conc. (mol L^{-1})	$12,5 \times 10^{-6}$	25×10^{-6}	$37,5 \times 10^{-6}$	50×10^{-6}	$62,5 \times 10^{-6}$
Erro médio	2,49 %	0,45 %	0,44 %	0,44 %	0,72 %

3.4 – ELETRODOS DE TAMANHO CONVENCIONAL PARA CÉLULA ESTACIONÁRIA

Outra forma de explorar vantajosamente os discos compactos graváveis consiste em sua utilização para a construção de eletrodos convencionais ou macroeletrodos (CDtrodos) [77, 78], fazendo-se uso da superfície de aproximadamente 100 cm^2 de ouro de cada disco.

Para confeccionar estes eletrodos, inicialmente faz-se necessário a remoção dos filmes poliméricos do CD-R, conforme mencionado anteriormente. Em seguida com auxílio de uma tesoura, um pedaço do CD-R ($\sim 0,5$ cm X 4 cm) é recortado. Parte deste pedaço é recoberto por uma resina a base de nitrocelulose (esmalte de unhas) ou resina epóxi, deixando-se uma região exposta em cada extremidade. Uma extremidade serve para o contato elétrico e na outra a resina determina a área do eletrodo (Figura 29). O contato elétrico pode ser feito com um fio comum e fita teflon, como já descrito anteriormente.

Figura 29: CDtrodo – macroeletrodo confeccionado a partir do CD-R de ouro

- a** – Área ativa do eletrodo
- b** – Resina de nitrocelulose (esmalte de unhas)
- c** – Fita teflon (contato elétrico)
- d** – Fio comum

Existe também a possibilidade de se cortar fatias com medidas inferiores a aquela comentada acima, por exemplo: 0,2 cm x 3 cm. Neste caso obtém-se eletrodos de área menor, porém perfeitamente utilizáveis como macroeletrodos. Desta forma um CD-R pode gerar um número muito maior de eletrodos.

3.4.1 – CÉLULA ESTACIONÁRIA (IN BATCH)

A célula estacionária (Figura 30) foi montada em nosso laboratório a partir do corte de uma proveta de 50 mL de vidro na altura dos 15 mL e a tampa foi confeccionada a partir de teflon, onde são posicionados os três eletrodos.

Figura 30: Célula estacionária

1 – Eletrodo de referência (Ag/AgCl)

2 – CDtrodo

3 – Eletrodo auxiliar (Pt)

4 – Barra Magnética

Posteriormente esta proveta de vidro foi substituída por uma de polietileno. A escolha deste material deve-se ao fato de ser inquebrável e de minimizar os problemas de aderência às paredes de traços de íons metálicos, fato de grande importância nos estudos realizados.

Um dos primeiros estudos, após a confecção deste eletrodo foi o acompanhamento de seu desempenho frente a um sistema conhecido (ferrocianeto/ferricianeto), fazendo uso da voltametria cíclica. Como podemos observar na Figura 31, seu comportamento está de acordo com o esperado, sendo que, os voltamogramas cíclicos obtidos são característicos para este sistema e com uma excelente repetibilidade e estabilidade de sinal.

Em outro estudo, utilizando a célula descrita acima foi avaliado o desempenho deste CDtrodo na análise de cobre. A opção pela determinação deste metal foi devido à excelente sensibilidade que o eletrodo de ouro comercial possui para este analito. O sucesso nesta etapa do trabalho serve de avaliação para a utilização deste tipo de transdutor como eletrodo de trabalho. Para tanto, várias otimizações foram realizadas para obtenção das melhores condições para detecção de baixos níveis deste metal em amostras sintéticas e reais, como é descrito a seguir.

Figura 31: Voltamogramas cíclicos em $K_4Fe(CN)_6$ utilizando um CDtrodo.

9 voltamogramas cíclicos sobrepostos: 1^o, 5^o, 10^o, 15^o, 20^o, 25^o, 30^o, 35^o, 40^o

Conc.: $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Área do eletrodo: 4 mm^2

Eletrólito: $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ em KCl

Vel.: 100 mV/s

RSD do pico anódico: $0,43\%$ ($n = 40$)

RSD do pico catódico: $0,29\%$ ($n=40$)

3.4.2 – ANÁLISE DE COBRE

Inicialmente foram identificadas as melhores condições de trabalho para quantificação de baixas concentrações de cobre usando o método de Redissolução Potenciométrica à Corrente Constante [77, 78]. Para isto, vários parâmetros experimentais foram explorados, empregando soluções sintéticas contendo $10 \mu\text{g L}^{-1}$ e $25 \mu\text{g L}^{-1}$ do metal em meio de HCl $0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 32 apresenta a área de pico obtida na análise por redissolução para $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre, com depósitos em potenciais diferentes. Sinais similares foram obtidos quando os depósitos foram realizados em potenciais na faixa de $-0,3 \text{ V}$ a $+0,2 \text{ V}$. Em potenciais mais positivos, ocorre uma diminuição do sinal. A causa desta queda de sinal é a proximidade do potencial de oxidação do cobre ($0,39 \text{ V}$).

Figura 32: Estudo do potencial de depósito para Cu^{2+} utilizando um CDtrodo em célula estacionária

Concentração de cobre: $25 \mu\text{g L}^{-1}$
 Tempo de depósito: 30 s

Corrente de redissolução: $0,5 \mu\text{A}$
 Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl

Neste estudo, o potencial escolhido como adequado foi $+0,1 \text{ V}$, uma vez que a maioria dos metais não são depositados neste potencial e nem o oxigênio dissolvido interfere durante a deposição do analito. Além disto, nenhuma interferência foi observada quando $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , ou Cr^{3+} eram adicionados a uma solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre. Metais com potencial de pico mais positivo que o cobre (como Hg^{2+} e Se^{4+}) são simultaneamente depositados, porém em condições favoráveis podem até ser analisados simultaneamente, por apresentarem potenciais de reoxidação diferentes e bem diferenciados. Um íon que poderia interferir, quando presente, é o Sn^{+2} . Esta interferência pode ser contornada com a adição à amostra de um oxidante durante sua abertura, condição em que este metal é oxidado a Sn^{4+} . Neste estado de oxidação, o estanho não é eletrodepositado em $+0,1 \text{ V}$, condição de trabalho selecionada para a pré-concentração do cobre. O mesmo fenômeno acontece com o Se^{4+} , que em presença de um oxidante forte é oxidado a Se^{6+} e também não é pré-concentrado sobre o eletrodo neste potencial. Cabe lembrar que a amostra é tratada com HNO_3 , H_2O_2 e UV, condição favorável para esta oxidação.

A Figura 33 mostra o sinal medido em função do tempo de depósito, para uma solução de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre. Este depósito sempre foi realizado sob agitação

utilizando um agitador da marca Metrohm. Quanto maior o tempo de depósito, maior a quantidade de cobre depositado e maior o tempo necessário para a redissolução do analito. A boa linearidade observada entre os tempos de depósito (60 e 900 seg.) é uma boa evidência da faixa ampla de concentrações possíveis de quantificação para o cobre, utilizando os CDtrodos. Para tempos de depósito maiores, a altura de pico continua aumentando, mas com uma intensidade menor, deixando de ser linear. Nos experimentos executados ao longo deste estudo, tempos entre 30 e 600 segundos foram adotados.

Figura 33: Estudo do tempo de depósito para Cu^{2+} utilizando um CDtrodo em célula estacionária

Concentração de cobre: $10 \mu\text{g L}^{-1}$

Corrente de redissolução: $0,5 \mu\text{A}$

Potencial de depósito: $0,1 \text{ V}$

Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl

A Figura 34 apresenta a relação entre a área do pico e a corrente constante utilizada durante a redissolução do analito, para uma solução contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre. Estes resultados demonstram que, quanto maior a corrente de redissolução, maior a velocidade de análise e menor a área do pico, ocorrendo uma diminuição quase exponencial nesta área quando as correntes variam de $0,5$ a $3,0 \mu\text{A}$. Na escolha da corrente a ser utilizada neste trabalho, três fatores influenciaram nesta decisão (a concentração do analito, a velocidade e a precisão de análise). Na análise do cobre, a corrente de redissolução constante adotada ficou entre $0,5$ a $1,0 \mu\text{A}$. Esta faixa de corrente mostrou-se adequada para obtenção de uma boa relação entre velocidade e precisão de análise.

Figura 34: Estudo da corrente de redissolução para Cu^{2+} utilizando um CDtrodo em célula estacionária

Concentração de cobre: $25 \mu\text{g L}^{-1}$

Potencial de depósito: 0,1 V

Tempo de depósito: 30 s

Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl

Além dos parâmetros citados acima, também foi estudado a velocidade de rotação do agitador magnético. Após vários testes, 30 % da velocidade total do agitador utilizado (Metrohm, modelo 728) mostrou-se adequado. Velocidades superiores geravam um aumento de material depositado para tempos menores de pré-concentração, porém, a repetibilidade do sinal deixava a desejar.

A figura 35 apresenta cinco potenciogramas de redissolução de uma série de vinte medidas para uma solução contendo $25 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre após a otimização dos parâmetros acima citados. Neste experimento foi utilizado um tempo de pré-concentração de 60 segundos, potencial de depósito de 0,1 V e corrente constante de redissolução de $1 \mu\text{A}$. A boa repetibilidade obtida para esta série ($\text{RSD} = 1,8 \%$) atesta o bom desempenho dos CDtrodos para este analito.

Figura 35: Estudo da repetibilidade do sinal para Cu^{2+} utilizando um CDtrodo em célula estacionária

Concentração de cobre: $25 \mu\text{g L}^{-1}$

Potencial de depósito: $0,1 \text{ V}$

Corrente de redissolução: $1 \mu\text{A}$

Tempo de depósito: 60 s

Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl

RSD: $1,8 \%$

A Figura 36 apresenta uma série de potenciogramas de redissolução para amostras sintéticas, com o metal na faixa entre $0,095$ e $0,933 \mu\text{g L}^{-1}$, usando um eletrodo de ouro de 7 mm^2 em área.

Esta série de medidas foi executada utilizando um tempo de depósito de 600 segundos, potencial de depósito de $+0,1 \text{ V}$ e a corrente de redissolução de $0,5 \mu\text{A}$. A boa definição nos picos obtidos deu origem a uma boa linearidade. A regressão linear efetuada usando os dados experimentais da curva deu origem a um coeficiente de correlação de $0,9987$. Nas condições adotadas, o limite de detecção foi estimado em 30 ng L^{-1} (considerando $s/r = 3$), com um grau de confiança de 95% .

Figura 36: Análise de cobre ao nível de traços utilizando um CDtrodo em célula estacionária

Potencial de depósito: 0,1 V

Tempo de depósito: 600 s

Corrente de redissolução: 0,5 µA

Eletrólito: 0,05 mol L⁻¹ em HCl

R = 0,9987

Unidade de conc.: µg L⁻¹

a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
0,097	0,194	0,289	0,384	0,478	0,570	0,662	0,753	0,844	0,993

3.4.2.1 – ANÁLISE DE COBRE EM AGUARDENTE

Para a quantificação de cobre em aguardentes, o método de adição de padrão foi adotado, devido à complexidade das amostras. Para amostras com concentrações relativamente altas de cobre (na faixa de mg L⁻¹), foi verificado que é possível trabalhar diluindo 100 µL de amostra em 10,0 mL de solução, com uma

concentração de HCl final de $0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Para aguardente com menor teor de cobre, um volume maior de amostra foi utilizado.

As Figuras 37 e 38 apresentam duas séries de potenciogramas de redissolução para amostras distintas de aguardente. A primeira (Figura 37), corresponde a uma amostra com concentração baixa de cobre. Neste caso, $5,0 \text{ mL}$ da amostra foram misturados com $5,0 \text{ mL}$ de HCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$. O tempo de depósito usado foi de 60 segundos e o primeiro potenciograma registrado (a) corresponde ao sinal da mistura amostra/HCl. Os próximos picos (b-e) correspondem a quatro adições de concentrações conhecidas de cobre ($10,5$ a $41,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$). Para esta série, o coeficiente de correlação encontrado foi de $0,9998$ e a concentração de cobre calculada na amostra original foi de $34,9 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 37: Determinação de Cu^{2+} em amostra de aguardente usando um CDtrodo e CCPSA com o método de adição de padrão

Potencial de depósito: $0,1 \text{ V}$ Corrente de redissolução: $1 \text{ } \mu\text{A}$

Tempo de depósito: 60 s Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl

Amostra (a) Adições de padrão (b: $10,5$; c: 21 ; d: $31,5$ e e: $41,9 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$)

Concentração: $34,9 \pm 0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$

A Figura 38 apresenta os resultados obtidos para uma amostra de aguardente com concentração superior de cobre. O primeiro potenciograma registrado (a) corresponde para a amostra diluída em 100 vezes ($100 \text{ } \mu\text{L}$ de

aguardente e 9,90 mL de HCl 0,05 mol L⁻¹). Usando o método de adição de padrão, foram adicionadas quatro concentrações crescentes (b-e) de cobre (9,8 a 38,1 µg L⁻¹ de Cu²⁺) na amostra. Para esta série, o coeficiente de correlação encontrado foi de 0,9997 e a concentração calculada em 0,87 ± 0,03 mg L⁻¹. Este procedimento foi adotado para a análise das outras amostras de aguardente (B, D e E, da Tabela 3).

Figura 38: Determinação de Cu²⁺ em amostra de aguardente usando um CDtrodo pelo método de adição de padrão

Potencial de depósito: 0,1 V Corrente de redissolução: 1 µA

Tempo de depósito: 30 s Eletrólito: 0,05 mol L⁻¹ em HCl

Amostra (a) Adições de padrão (b:9,8; c: 19,4; d: 28,8 e e: 38,1 µg L⁻¹)

Concentração: 0,87 ± 0,5 mg L⁻¹

Na Tabela 3, os resultados das análises executadas neste trabalho por CCPSA são comparados com resultados obtidos usando o método oficial baseado em espectroscopia de absorção atômica (AAS).

Tabela 3: Comparação entre os resultados obtidos por CCPSA e AAS para diferentes tipos de aguardentes.

AGUARDENTE DE CANA	CCPSA (mg L⁻¹)	AAS (mg L⁻¹)
A	0,0349 ± 0,0001	< LD
B	1,75 ± 0,07	1,62 ± 0,05
C	0,87 ± 0,03	0,90 ± 0,02
D	3,20 ± 0,09	3,16 ± 0,05
E	1,94 ± 0,03	2,01 ± 0,02

O método oficial teve sensibilidade suficiente para quantificar cobre em quatro das cinco amostras de aguardente, sendo que, uma delas estava abaixo do limite de detecção do equipamento usado. A concordância entre os resultados obtidos pelo método de redissolução potenciométrica com aqueles obtidos por absorção atômica indicam um bom funcionamento do método utilizando os novos eletrodos. Estes resultados também sugerem que no meio ácido utilizado (0,05 mol L⁻¹), os íons de cobre se encontram na forma livre e não existe a necessidade de tratamento prévio da amostra.

3.4.2.2 – ANÁLISE DE COBRE EM ÁGUA POTÁVEL

A quantificação de cobre na água de torneira foi realizada com a adição de 500 µL de HCl 1,0 mol L⁻¹ em 9,50 mL da amostra. As duas séries de medidas (Figuras 39 e 40) correspondem à amostras coletadas em duas torneiras diferentes de nosso laboratório. A Figura 39 apresenta um resultado típico para análise de

cobre em água de torneira coletada na cidade de São Paulo, usando o método de adição de padrão.

Esta amostra foi obtida coletando-se água na torneira de uso diário do laboratório. Para esta série de curvas, o coeficiente de correlação foi calculado em 0,9990 e a concentração encontrada foi de $5,6 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 39: Determinação de Cu^{2+} em amostra de água utilizando um CDtrodo em célula estacionária pela técnica CCPSA e pelo método de adição de padrão.

Potencial de depósito: 0,1 V

Corrente de redissolução: 1 μA

Tempo de depósito: 60 s

Eletrólito: 0,05 mol L^{-1} em HCl

Amostra (a) Adições de padrão: b: 4,98; b: 9,9; d: 14,8 e e: 19,6 $\mu\text{g L}^{-1}$

Concentração da amostra: $5,6 \pm 0,3 \mu\text{g L}^{-1}$

A segunda amostra (Figura 40) foi coletada em uma torneira usada com menor frequência. No ato da coleta, o ponto se encontrava fechado por mais de uma semana. Neste caso, o coeficiente de correlação encontrado foi de 0,9999 e a concentração de cobre foi calculada em $96,7 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$. Como o cobre faz parte da liga metálica que compõe a torneira, provavelmente esta concentração elevada tem sua origem na oxidação do cobre existente neste material.

Figura 40: Determinação de Cu^{2+} em amostra de água utilizando um CDtrodo em célula estacionária através do método de adição de padrão.

Potencial de depósito: 0,1 V Corrente de redissolução: 1 μA

Tempo de depósito: 60 s Eletrólito: 0,05 mol L^{-1} em HCl

Amostra (a) Adições de padrão: b: 59,6; c: 118,6; d: 176,8 e e: 234,4 $\mu\text{g L}^{-1}$

Concentração: $96,7 \pm 0,5 \mu\text{g L}^{-1}$

Os resultados obtidos nestas amostras são apresentados na Tabela 4. Neste caso, não foi possível comparar os resultados obtidos por CCPSA com o método de espectroscopia de absorção atômica, uma vez que o nível de cobre nestas amostras está abaixo do nível de detecção do equipamento de absorção atômica disponível para esta análise.

Tabela 4: Resultados obtidos para determinação de Cu^{2+} em amostras de diferentes concentrações

ÁGUA POTÁVEL	CCPSA ($\mu\text{g L}^{-1}$)	AAS ($\mu\text{g L}^{-1}$)
Ponto usado diariamente	$5,6 \pm 0,3$	< LD
Ponto fechado durante uma semana	$96,7 \pm 0,5$	< LD

3.4.3 – ANÁLISES SIMULTÂNEAS DE METAIS

Alguns testes foram feitos com o intuito de analisar alguns metais simultaneamente. Pleno sucesso foi obtido na análise simultânea de cobre e mercúrio, como pode ser observado na Figura 41. Concentrações crescentes de cobre (5 a 60 $\mu\text{g L}^{-1}$) e de mercúrio (10 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$) foram adicionadas a uma solução de HCl 0,1 mol L^{-1} , onde foi obtida uma curva analítica com excelente linearidade para ambos os analitos ($R = 0,999$ em ambos os casos).

Figura 41: Análise simultânea de cobre e mercúrio usando um CDtrodo em célula estacionária

(1) Cu²⁺: 5 a 60 $\mu\text{g L}^{-1}$

Tempo de depósito: 60 s

(2) Hg²⁺: 10 a 120 $\mu\text{g L}^{-1}$

Corrente de redissolução: 1 μA

Potencial de depósito: -0,4 V

Eletrólito: 0,05 mol L^{-1} em HCl

No entanto, com a adição de um terceiro metal (chumbo – 20 a 100 $\mu\text{g L}^{-1}$), os resultados não foram tão satisfatórios. O chumbo apresenta uma sensibilidade muito menor em relação aos outros dois analitos. A faixa linear é comparável ao cobre (até 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cu²⁺ e Pb²⁺), porém muito inferior à faixa linear do mercúrio (até 120 $\mu\text{g L}^{-1}$), o que pode ser observado comparando-se os sinais da Figura 41 e Figura 42.

Figura 42: Análise simultânea de chumbo, cobre e mercúrio usando um CDtrodo em célula estacionária com a regressão linear para Pb^{2+} e sua faixa linear.

Pb^{2+} : 20, 40, 60, 80 e $100 \mu g L^{-1}$

Cu^{2+} : 5, 10, 15, 20 e $25 \mu g L^{-1}$

Hg^{2+} : 10, 20, 30, 40 e $50 \mu g L^{-1}$

Uma das causas da baixa sensibilidade para chumbo pode ser a presença do oxigênio dissolvido na amostra, que não interfere na determinação de cobre e mercúrio, sendo que, o mesmo não é verdadeiro para o chumbo. Para analisar chumbo em concentrações menores, faz-se necessário a remoção do oxigênio dissolvido da solução ou então o uso de outra técnica eletroanalítica. Onda Quadrada é um exemplo a ser testado no futuro, uma vez que, segundo a literatura,

o sinal do oxigênio dissolvido não interfere na análise. Na Figura 42 foram mantidos os mesmos parâmetros empregados na determinação simultânea de cobre e mercúrio da Figura 41.

3.4.4 – TESTES PARA MERCÚRIO NA CÉLULA ESTACIONÁRIA

Na literatura, é descrito o fato de que o mercúrio depositado sobre um eletrodo de ouro não é totalmente reoxidado durante a etapa de redissolução de um método eletroanalítico [79]. Tal conclusão foi obtida com base em medidas realizadas por XPS (X-ray photoelectron spectroscopy analysis).

Para observar se tal fato é relevante quando se utiliza um método eletroanalítico, optamos em realizar análises sucessivas de uma solução contendo uma concentração conhecida de mercúrio ($20 \mu\text{g L}^{-1}$). Caso o mercúrio não fosse todo redissolvido durante a análise, o sinal analítico não se manteria constante após um significativo número de análises. Após 50 determinações consecutivas, isto não foi observado, como pode ser visto na Figura 43.

Em conclusão, ou a quantidade de mercúrio remanescente na superfície do eletrodo é pouco significativa, ou as condições do estudo não foram as mais adequadas. Além disto, também deve ser levado em consideração que no artigo da literatura [79], as concentrações de mercúrio eram superiores às usadas nos testes efetuados nesta dissertação. Por fim, estes resultados demonstram que é perfeitamente possível a determinação de mercúrio utilizando um eletrodo de ouro sem que haja a interferência do efeito de memória em concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$.

Figura 43: Estudo do efeito de memória na determinação de mercúrio utilizando um eletrodo de ouro (CDtrodo)

Concentração: $20 \mu\text{g L}^{-1}$

Tempo de depósito: 120 s

Pot. de depósito: 0,2 V

Eletrólito: $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ em HCl

Corrente de red.: $0,75 \mu\text{A}$

RSD: 4,1 %

3.4.5 – INTERFERÊNCIA DO COBRE NA DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO

Uma condição muito comum em amostras reais é a presença de cobre em níveis muito mais elevados que os de mercúrio. Para avaliar o grau de interferência do cobre na análise de mercúrio numa determinada amostra, passamos a adicionar concentrações crescentes de cobre a uma solução contendo $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de mercúrio. Na adição de até $200 \mu\text{g L}^{-1}$ de cobre, não houve uma variação no sinal analítico do mercúrio, porém, com concentrações superiores a esta, o sinal correspondente ao mercúrio começou a ser afetado. A Figura 44 mostra que o sinal correspondente a mercúrio se mantém constante até que os níveis de cobre sejam superiores a dez vezes a sua concentração.

Figura 44: Interferência do cobre na determinação de mercúrio utilizando um eletrodo de ouro (CDtrodo) e a técnica de CCPSA.

Concentração de mercúrio: 20 μg L⁻¹

Tempo de depósito: 180 s

Potencial de depósito: 0,2 V

Eletrólito: 0,05 mol L⁻¹ de HCl

Corrente de redissolução: 0,75 μA

No detalhe ampliado da Figura acima, a série de picos sobrepostos (com excelente repetibilidade) correspondem às medidas realizadas na presença de 40 a 200 μg L⁻¹ de Cu⁺². Com o aumento da concentração de cobre (250, 300, 400 e 500 μg L⁻¹), o sinal correspondente de Hg⁺² começa a diminuir gradativamente. Para a maior concentração de cobre (500 μg L⁻¹), a diminuição do sinal para mercúrio foi de 22,9 %.

4 – CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

Fazendo uma avaliação global dos resultados obtidos com a proposta inicial, pode-se afirmar que os objetivos foram alcançados. O presente trabalho aborda a construção de diferentes tipos de eletrodos de ouro a partir de discos compactos graváveis que foram denominados CDtrodos e sua aplicação como transdutores utilizados na quantificação de mercúrio e cobre em baixas concentrações.

Os CDtrodos são caracterizados por uma grande versatilidade, facilidade de obtenção, boa repetibilidade e baixo custo. A simplicidade de construção de eletrodos planares possibilitam o uso destes sensores até como eletrodos descartáveis. A película de ouro permite a construção de eletrodos de banda com áreas menores que 10^{-6} cm^2 (a espessura da película é em média de 80 nm). Por outro lado, cada CD-R permite a construção de transdutores de até 100 cm^2 (área total da superfície de ouro). Desta forma, existe uma grande flexibilidade na área do eletrodo, com um fator maior que 10^8 vezes entre o de maior e de menor área.

Inicialmente, foi estudada a viabilidade de construção de microeletrodos de banda, aproveitando a espessura nanométrica da lâmina de ouro. Para tanto, inúmeras tentativas foram realizadas na busca pelo pleno sucesso na confecção deste tipo de eletrodo, obtendo-se um baixo percentual de sensores com resposta típica de eletrodos com uma das dimensões de tamanho nanométrico. A presença de bolhas na resina e os problemas gerados devido a ductilidade do ouro (durante o polimento) foram considerados como as principais causas do mau comportamento de muitos dos eletrodos assim construídos.

As características dos CDtrodos favorecem a construção de células em fluxo. Nesta forma de construção foram alcançados resultados muito satisfatórios com o desenvolvimento de dois tipos de células (eletrodo em forma de anel ou planar), ambas apresentando resultados bastante interessantes, inclusive com a análise de mercúrio em amostras reais. O limite de detecção ficou na ordem de 250 ng L^{-1} , após a otimização de alguns parâmetros usando análise potenciométrica de redissolução à corrente constante.

Outro estudo envolveu a confecção de macroeletrodos de ouro com dimensões convencionais. Nesta etapa, os resultados obtidos também foram animadores, principalmente pelo fato de ter sido demonstrado a facilidade para obtenção de um transdutor de ouro, que apresenta as mesmas características de eletrodos de ouro comerciais, com a vantagem de que CD-Rs de ouro têm custo baixíssimo e são facilmente encontrados no mercado. Utilizando este tipo de transdutor identificamos os melhores parâmetros para análise de cobre em amostras sintéticas e amostras reais usando a técnica de análise potenciométrica de redissolução à corrente constante. Neste estudo, os resultados obtidos usando os CDtrodos mostraram-se perfeitamente comparáveis aos obtidos por absorção atômica, porém com um custo muito menor.

Como perspectivas futuras, os eletrodos de ouro serão utilizados para o monitoramento de metais pesados em diferentes tipos de amostras reais, dentre as quais: água de reservatórios hídricos, água de chuva e plasma sangüíneo. Adicionalmente, planeja-se explorar a possibilidade da utilização dos discos compactos graváveis de prata para a confecção de transdutores de prata.

Um outro estudo a ser realizado é o aperfeiçoamento da construção de microeletrodos de banda, uma vez que os resultados obtidos não foram conclusivos.

Uma outra possibilidade bastante promissora é a modificação da superfície destes eletrodos com tióis. Tais modificações permitem que se construa superfícies com características seletivas a determinados analitos. Outra possibilidade que poderá vir a ser explorada, é a utilização de tio-compostos para a “ancoragem” de modificadores e de enzimas sobre a superfície dos transdutores. Como estes processos de adsorção são extremamente intensos, a utilização de eletrodos comerciais é inconveniente no momento de sua limpeza. Como os CDtrodos têm um custo muito baixo, podem ser utilizados como eletrodos descartáveis. Outra possibilidade, devido à facilidade de obtenção de transdutores de área grande, é a geração coulométrica de reagentes e sua adaptação em sistemas em fluxo para espectroeletroquímica.

5 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Wang, J.; *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*, VCH Publishers, Deerfield Beach; 1985.
2. Forsberg, G.; Laughlin, L. W.; Magargle, R. G.; Koirtuohann; S. R., *Anal. Chem.*, 1975, 47, 1586.
3. Wang, J.; Tian, B.; Lu, J.; Wang, J.; Luo, D.; MacDonald, D.; *Electroanalysis*, 1998, 10, 399.
4. Wang, E.; Sun, W. e Yang, Y.; *Anal. Chem.*, 1984, 56, 1903.
5. Gil, E. P. e Ostapczuk, P.; *Anal. Chim. Acta*, 1994, 293, 55.
6. Huiliang, H.; Jagner, D. e Renman, L.; *Anal. Chim. Acta*, 1987, 202, 117.
7. Grundler, P. ; Flechsig, G. U.; *Electrochim. Acta*, 1998, 43 , 3451.
8. Cui, C. G.; *Talanta*, 1984, 31, 221.
9. Vandeberg, P. J.; Kowagoe, J. L.; Johnson, D. C.; *Anal. Chim. Acta*, 1992, 260, 1.
10. Johll, M. E.; Wong, S. S.; Johnson, D. C.; *Electroanalysis.*, 1999, 11, 1049.
11. Vandeberg, P. J.; Johnson, D. C.; *Anal. Chem.*, 1993, 65, 2713.
12. Wang, J.; Wu, H.; Angnes, L.; *Anal. Chem.*, 1993, 65, 1893.
13. Li, J.; Kaifer, A. E.; *Langmuir*, 1993, 9, 591.
14. Nürnberg, H. W.; *Anal. Chim. Acta*, 1984, 164, 1.
15. Veiga, M. M.; *Introducing New Technologies for Abatement of Global Mercury Pollution in Latin America; Rio de Janeiro: UNIDO/UBC/CETEM/CNPq*, 1997.
16. Micaroni, R.; Bueno, M. I.; Jardim, W.; *Quim. Nova*, 2000, 23, 487.
17. Souza, J. R. de; Barbosa, A. C.; *Química Nova na Escola*, 2000, 12,03.
18. Portaria Nº 36; Ministério da Saúde, 19 de janeiro de 1990.

19. Canela, M. C.; *Determinação de mercúrio a nível de traços: aplicação em amostras de interesse ambiental*; Dissertação de mestrado, UNICAMP, 1995.
20. Horvat, M.; *In Global and Regional Mercury Cycles: Sources, Fluxes and Mass Balances*, Baeyens, W. et al.; 1, 1996.
21. Lichtig, J.; *Determinação de traços de metais poluentes em fluxo contínuo através de técnicas analíticas: Uma contribuição a química do meio ambiente*, Tese para Concurso à Livre Docência, Instituto de Química -Universidade de São Paulo; São Paulo;1981.
22. Tahán, J. E.; Romero, R. A.; *Anal. Chim. Acta*, 1993, 273, 53.
23. Barceloux, D. G.; *J. Toxicol. Clin. Toxic.*, 1999, 37, 217.
24. Brewer, G. J.; Fink, J. K.; Hedera, P.; *Semin. Neurol.*, 1999, 19, 261.
25. http://60centuries.copper.org/modern13_a.html.
26. Nurnberg, H. W.; *Mikrochim. Acta*, 1984, 2, 291.
27. Neto, B. L.; Bezerra, C. W. B.; Polastro, L. R.; Campos, P.; Nascimento, R. F.; Furuya, S. M. B.; Franco, D. W.; *Quím. Nova*, 1994, 17, 220.
28. Brasil; Leis e Decretos; Ministério da Agricultura, Portaria Nº 371, 18 de setembro, 1974.
29. Faria, J. B.; *A influência do cobre na qualidade das aguardentes de cana*, Tese de doutorado; Faculdade de Farmácia – USP - São Paulo, 1989.
30. Lafon, R.; Lafon, T.; Couillaud, P.; *Le Cognac*, Bailère, Paris, 91, 1964.
31. Barbeira, P. J. S.; *Determinação direta de metais pesados em bebidas alcoólicas através da técnica voltamétrica de redissolução anódica*, Dissertação de mestrado, Instituto de Química de São Carlos – USP; 1995
32. Linder, M. C.; Goode, C. A.; *Biochemistry of Cooper*; Plenum Press, New York, 1991.
33. Jagner, D.; Graneli, A.; *Anal. Chim. Acta*, 1976, 83, 19.
34. Estela, J.M.; Tomás, C.; Cladera, A.; Cerda, V.; *Anal. Chem.*, 1995, 25 , 91.

35. Nobre, A. L. R.; *Potenciometria de redissolução com ultramicroeletrodos – Fundamentos e aplicações na determinação de traços de metais em amostras de alimentos industrializados*, Tese de Doutorado, Instituto de Química de São Carlos – USP, 1997.
36. Jagner, D.; *Analyst*, 1982, 107, 1275.
37. Jagner, D.; Graneli, A.; *Anal. Chim. Acta*, 1976, 83, 19.
38. Jagner, D.; Westerlund, S.; *Anal. Chim. Acta*, 1980, 117, 159.
39. Jagner, D.; Danielsson, L. G.; Aren, K.; *Anal. Chim. Acta*, 1979, 106, 15.
40. Eskilsson, H.; Jagner, D.; *Anal. Chim. Acta*, 1982, 138, 27.
41. Jagner, D.; *Anal. Chim. Acta*, 1979, 105, 33.
42. Jagner, D.; Aren, K.; *Anal. Chim. Acta*, 1980, 117, 165.
43. Jagner, D.; *Anal. Chem.*, 1979, 51, 342.
44. Hansen, P.; *Am. Lab.*, 1991, 23, 52.
45. Christensen, J. K.; Kryger, L.; *Anal. Chim. Acta*, 1980, 118, 53.
46. Christensen, J. K.; *Anal. Chim. Acta*; 1980, 121, 71.
47. Hua, C.; *Anal. Chim. Acta*, 1987, 197, 257.
48. Wang, J.; *Analytical Electrochemistry*; VCH Publishers, New York, 1994.
49. Eskilsson, H.; *Anal. Chim. Acta*, 1985, 175, 79.
50. Wang, J.; Wang, J. Y.; Tian, B. M. and Jiang, M. A.; *Anal. Chem.*, 1997, 69, 1657.
51. Zen, J.; Wang, W.; Ilangoan, G.; *Anal. Chim. Acta*, 1998, 372, 315.
52. Wang, J., Kawde, A. N. and Sahlin, E.; *Analyst*, 1999, 125, 5.
53. Aldstadt, J. H.; Dewald, H. D.; *Anal. Chem.*; 1993, 65, 922.
54. Renman, L.; Jagner D. e Berglund, R.; *Anal. Chim. Acta*, 1986, 188, 137.
55. Jagner, D.; Renman, L.; Wang, Y.; *Anal. Chim. Acta*, 1992, 267, 165.

56. Jagner, D.; Aren, K.; *Anal. Chim. Acta*, 1978, 100, 375.
57. [http://www.fadden.com/cdrfaq/faq02.html#\[2-1\]](http://www.fadden.com/cdrfaq/faq02.html#[2-1])
58. http://www.kopyrite.com/cd/theory/cdr_disc.html
59. <http://www.aiim.org/inform/Oct97/Doculbs1.html>
60. http://www.kopyrite.com/cd/theory/cdr_dye.html
61. <http://www.cd-info.com/CDIC/Technology/CDR/Premastering/DyeDifferences.html>
62. <http://www.nswc.navy.mil/cosip/nov97/cots1197-2.shtml>
63. <http://www.nswc.navy.mil/cosip/nov97/cots1197-2.shtml>
64. Pedrotti, J.J.; Gutz, I.G.R.; Angnes, L.; *Electroanalysis*, 1996, 8, 673.
65. Sawyer, D. T.; Roberts Jr., J. L.; *Experimental Electrochemistry for Chemists*; John Willey & Sons, New York, 1974.
66. Wang, J.; Brennsteiner, A.; Sylvester, A.; Renschler, C. L.; *Electroanalysis*, 1991, 3, 505.
67. Chao, M. H.; Huang, H.; *Anal. Chem.*, 1997, 69, 463.
68. Nagale, M. P.; Fritsch, I.; *Anal. Chem.*, 1998, 70, 2902.
69. Richter, E. M.; Kume, G. H.; Mioshi, R. N.; Augelli, M. A.; Angnes, L.; *XI Simp. Bras. Eletroquim. Eletroanal. (SIBEE)*, Maragogi, AL, Brasil; p. 72, 1999.
70. Angnes, L.; Richter, E. M.; Kume, G. H.; Augelli, M. A.; *Anal. Chem.*, 2000, 72, 5503.
71. Mori, V.; Bertotti, M.; *Talanta*, 1998, 47, 651.
72. Oldham, K. B.; *J. Electroanal. Chem.*, 1981, 122, 1.
73. Brett, A. M. O.; Brett, C. M. A.; *Electroquímica: Princípios, Métodos e Aplicações*; Livraria Almedina, Coimbra, 1996.
74. Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Kume, G. H.; Mioshi, R.; Angnes L.; *Fresenius J. Anal. Chem.*, 2000, 366, 444.

75. Richter, E. M.; Kume, G. H.; Augelli, M. A.; Angnes, L.; *Mercury as a Global Pollutant – 5th International Conference*, Book of abstracts - pag 6, R. J., Brazil, May 23-28, 1999.
76. Fadini, P. S.; Jardim, W. F.; *Mercury as a Global Pollutant – 5th International Conference*, Book of abstracts - pag 43, R. J., Brazil, May 23-28, 1999.
77. Richter, E. M.; Augelli, M. A. and Angnes, L.; *Potentiometric stripping of copper using gold electrodes from recordable compact discs*; 8th International Conference of the European Society for Electroanalytical Chemistry (ESEAC 2000) – Book of abstract (D 30); Bonn; Germany, 11 a 15 de Junho de 2000.
78. Richter, E. M.; Magarotto, S.; Augelli, M. A.; Angnes, L.; *Electroanalysis*, Aceito para publicação.
79. Watson, C. M.; Dwyer, D. J.; Andle, J. C.; Bruce, A. E.; Bruce, M. R. M.; *Anal. Chem.*, 1999, 71, 3181.

6 – CURRICULUM

Nome: Eduardo Mathias Richter

Nascimento: Venâncio Aires – RS **Data:** 28/01/1965

Colégio: Escola Estadual Cônego Albino Jühem – Venâncio Aires – RS

Início: 1980

Término: 1982

Graduação: Bacharel em Química – Universidade de Santa Cruz do Sul - RS.

Início: Março de 1989

Término: Julho de 1993.

Publicações:

1. Richter, E. M.; Augelli, M. A.; Kume, G. H.; Mioshi, R.; Angnes L. – *Gold Electrodes from Recordable CDs for Mercury Quantification by Flow Injection Analysis* - Fresenius J. Anal. Chem., 2000, 366, 444.
2. Angnes, L.; Richter, E.M.; Kume, G.H.; Augelli, M.A. – *Gold Electrodes from Recordable CDs* - Anal. Chem.; 2000, 72, 5503.
3. Richter, E.M.; Magarotto, S.; Augelli, M.A.; Angnes, L. – *Compact Discs, a New Source for Gold Electrodes. Application to the Quantification of Copper by PSA* - Electroanalysis; Aceito para publicação

Participação em Congressos:

a) Internacionais:

1. E.M. Richter, M.A. Augelli and L. Angnes; *Potentiometric stripping of copper using gold electrodes from recordable compact discs*; 8th International

Conference of the European Society for Electroanalytical Chemistry (ESEAC 2000) – Book of abstract (D 30); Bonn; Germany, 11 a 15 de Junho de 2000.

2. Richter, E.M.; Kume, G.H.; Mioshi, R.N.; Augelli, M.A.; Angnes, L.; *Electrochemical detection of mercury using recordable CDs as source of gold electrodes for flow injection analysis; Mercury as a Global Pollutant – 5th International Conference*, May 23-28,1999, Rio de Janeiro, Brazil.

b) Nacionais:

1. Richter, E.M.; Augelli, M.A.; Angnes, L.; *Determinação de cobre em aguardente e em água potável utilizando eletrodos de ouro obtidos a partir de discos compactos graváveis; Anais do 10^o Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA)*; 09/1999; Santa Maria, RS, Brasil.
2. E. M. Richter, G. H, Kume, R. N. Mioshi, M. A, Augelli, L. Angnes; *Obtenção e caracterização de eletrodos e microeletrodos de ouro a partir de discos compactos (cds) graváveis; Anais do XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)*; 04/1999; Maragogi, AL, Brasil.
3. Lúcio Angnes; Rogério T. da Rocha; Marcel S. Alcaraz; Eduardo M. Richter e Antônio W. O. Lima; *Deteção amperométrica em fluxo de paracetamol em fármacos: Um experimento didático; Anais do XI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE)*; 04/1999; Maragogi, AL, Brasil.
4. Lima, A. W. O.; Richter, E. M. e Angnes, L.; *Determinação das características bioquímicas de polifenoloxidase naturalmente imobilizada empregando análise em fluxo contínuo com detecção espectrofotométrica*; 21^a Reunião Anual da SBQ; 05/1998, Poço de Caldas, MG, Brasil.
5. Rogerio Telles da Rocha (IC), Eduardo Mathias Richter (IC), Mauro Bertotti (PQ), Arlindo Di Spagna (PG) e Giulio Gavini (PG); *Determinação de peróxido e pH para avaliação da permeabilidade de dentes submetidos a processo de*

clareamento; IX Encontro Nacional de Química Analítica (ENQA); 31/08 a 03/09 de 1997, São Carlos, São Paulo.