UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDO CASTRO MOTA DE OLIVEIRA

**Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos
utilizando eletrodos modificados com filme de
Bismuto**

São Paulo

10/07/2008

FERNANDO CASTRO MOTA DE OLIVEIRA

**Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos
utilizando eletrodos modificados com filme de
Bismuto**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São Paulo para
obtenção do Título de Mestre em Química
(Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Lúcio Angnes

São Paulo
2008

A Deus e a toda minha família, principalmente a meus pais que sempre me apoiaram em tudo que eu tenho feito.

AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. Lúcio Angnes pela ORIENTAÇÃO e aprendizagem que me foram proporcionadas.

Aos colegas Fabio Dias Scatezini e José Vinicius Martins pela imensa colaboração neste trabalho e grata amizade.

Ao Prof. Dr. Ivano G. R. Gutz, pelo apoio e co-orientação para a realização deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Automação e Instrumentação Analítica (LAIA), Jão (in memorium), Wiliam, Robinho, Vini, Pedrão, Baby, Fabio, Cabelo, Pop, Escobar, Blanes, Minoru, Rei, Claudimir, Denis, Kelington, Fernando, Johnny, Splinter, Marlene, Fabiana, Lúcia, Renata, Meire e as Caracoletes (Carol, Ani e Regiane) que proporcionaram um convívio amigo e que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos colegas da Química: pela amizade.

Aos professores, colegas e funcionários do Instituto de Química (USP), que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro na compra de reagentes para este trabalho e pela concessão da bolsa de mestrado.

Nunca existiu uma grande inteligência sem uma veia de loucura.
(Aristóteles)

RESUMO

Oliveira, F. C. M. **Desenvolvimento de sensores eletroanalíticos utilizando eletrodos modificados com filme de Bismuto**. 2008. p. 99. Dissertação – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

A utilização de eletrodos modificados com filmes de Bismuto, formados *in situ*, é um método prático para a determinação de metais através da pré-concentração e redissolução anódica, pois a modificação do eletrodo e a pré-concentração dos analitos são realizadas simultaneamente. O processo de fabricação de eletrodos de Au através de CD-Rs é uma alternativa barata para a confecção de eletrodos descartáveis, pois devido ao baixo custo e facilidade, com um único CD-R é possível produzir de um grande número de eletrodos possibilitando a realização de várias medições. Quando não mais apresentar o comportamento desejado, o sensor simplesmente é descartado. Tal processo é vantajoso no sentido de que após a realização da redissolução dos metais pré-concentrados no eletrodo, o mesmo pode não apresentar o perfil anterior devido a uma quantidade residual de bismuto do filme remanescente no eletrodo. Devido a facilidade de produção de eletrodos de CD-R foram construídos sistemas integrados contendo os três eletrodos necessário para a célula eletroquímica através da técnica de corrosão com iodo/iodeto. Tal processo foi realizado fazendo-se a proteção das áreas dos eletrodos com toner de impressora, transferido termicamente. Após a corrosão, o toner é retirado com algodão embebido em acetonitrila. Um eletrodo de (pseudo) referência (Ag/AgCl KCl 0,1 mol L⁻¹) foi incorporado ao sistema através da eletrodeposição de Ag sobre um dos três eletrodos de Au e posterior reoxidação de uma porção da Ag eletrodepositada em meio contendo íons cloreto para a formação de AgCl. Tal sistema apresentou uma boa repetibilidade de medidas de voltametria de onda quadrada realizadas após a pré-concentração sobre filmes de Bi formado *in situ* em soluções de Pb e Cd a uma concentração de 2,0x10⁻⁶ mol L⁻¹. A concentração de Bi³⁺ utilizado para a formação do filme foi de 1,0x10⁻⁴ mol L⁻¹. O estudo da concentração dos íons Bi³⁺ utilizado para a formação do filme mostrou-se um parâmetro que afeta crucialmente o formato das curvas analíticas para ambos os metais Cd e Pb, apresentando variações na sensibilidade do método para ambos os metais e dificultando a determinação conjunta dos mesmos para concentrações mais baixas. A quantificação destes metais foi realizada em amostras de urina e de combustíveis como óleo Diesel e Biodiesel através do método de adição de padrões, os quais se apresentaram em faixas a nível de traços (µg.L⁻¹).

Palavras chaves: Eletrodos de Bismuto, CDtrodos e Redissolução anódica, Voltametria.

ABSTRACT

Oliveira, F. C. M. **Development of Electroanalytical Sensors Utilizing Modified Electrodes with Bismuth Film.** 2008. p.99. Master Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

The use of *in situ* Bismuth film modified electrodes is a practice method for the determination of metals by a preconcentration and anodic stripping, because the modification of electrode and preconcentration of analites in made simultaneously. The Au electrode manufacturing by CD-Rs is a cheap alternative method to build disposable electrodes, due the low cost and easily, with a unique CD-R is possible the production of a great number of electrodes whose possibility the realization of many measurements. When the preview behavior is anymore observed, the sensor is just discarded. This process is advantageous in the sense of after the stripping step, in which the pre-concentrated metals is getting out the electrode, the same cannot represent itself as the beginning profile, due a residual quantity of bismuth in the film remainder in the electrode. Because the easily of production of CD-R electrodes were made array of Au electrodes containing three electrodes, necessarily to electrochemistry cell, by the etching technique with iodide/iodine. This process was made using the protection of electrodes area with laser printer ink, by the thermal transference. After the etching, the toner ink is removed with swab cotton, absorbed in acetonitrile. A pseudo reference electrode (Ag/AgCl KCl 0,1 mol L⁻¹) was incorporated to the system by electrodepositing of a Ag film on one of the three Au electrodes and following the reoxidation of a portion of Ag in a medium containing chlorine ions to the formation of Ag/AgCl. The system show a good repeatability of square-wave voltammetry measures carry out through the preconcentration on Bi film formed *in situ* of Pb and Cd in a concentration of $2,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. The concentration of Bi³⁺ utilized to formation of *in situ* film was 1×10^{-4} mol L⁻¹. The study of Bi³⁺ ions concentration shows that the same is an important parameter who affects crucially the format of analytical curves for both metals Cd e Pb, presenting variations in the sensibility of method for both metals and difficulting the simultaneous determination of these metals for lower concentrations. The quantification of theses metals was realized in urine and fuel oils, as Diesel oil and Biodiesel samples by the standard-addition method, whose was found in traces level concentration ($\mu\text{g L}^{-1}$).

Keywords: Bismuth Electrode, CDtrodes, ASV, Voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação de uma célula eletroquímica com três eletrodos.....	24
Figura 2: Forma de aplicação dos potenciais em voltametria cíclica.....	33
Figura 3: Forma de aplicação dos potenciais em voltametria de onda quadrada.....	35
Figura 4: Etapas da construção de eletrodos de Au a partir de CD-R.....	51
Figura 5: Etapas da construção de eletrodos de Au a partir de CD-R e delimitação da área através de toner de impressora.....	52
Figura 6: Fotografias de eletrodos de pseudo-referência com um aumento de 100x. (A) eletrodo de Au, (B) eletrodo de Au com depósito de Ag/AgCl.....	54
Figura 7: Fotografia do eletrodo auxiliar, antes (A) e após (B) o depósito de Pt.....	54
Figura 8: Voltamogramas cíclicos realizados em H ₂ SO ₄ . Comparação entre (A) CDtrodo de Au e (B) eletrodo comercial de Au.....	56
Figura 9: Voltametria cíclica em H ₂ SO ₄ 0,2 mol L ⁻¹ . Comparação de sinais utilizando eletrodo de Ag/AgCl em KCl saturado (-) e sistema de pseudo-referência (.....).....	58
Figura 10: Voltametria cíclica em H ₂ SO ₄ em diferentes concentrações de KCl	61
Figura 11: Voltametria cíclica em H ₂ SO ₄ em diferentes concentrações de KCl	62
Figura 12: Voltametria cíclica H ₂ SO ₄ em diferentes concentrações de KCl.....	64
Figura 13: Voltametria cíclica em H ₂ SO ₄ em diferentes concentrações de KCl	64
Figura 14: Voltametria cíclica em H ₂ SO ₄ em diferentes concentrações de KBr	66

Figura 15: Voltametria cíclica em H_2SO_4 em diferentes concentrações de KBr.....67

Figura 16: Voltametria cíclica em H_2SO_4 em diferentes concentrações de KBr68

Figura 17: Voltametria cíclica em H_2SO_4 em diferentes concentrações de KBr68

Figura 18: Voltametria de onda quadrada em solução contendo $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5.....70

Figura 19: Voltametria de onda quadrada de uma solução de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5.....72

Figura 20: Voltametria de onda quadrada de uma solução de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5.....74

Figura 21: Voltametria de onda quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ de Bi^{3+} . Estudo do potencial de pré-concentração.....77

Figura 22: Voltametria de onda quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . Estudo do Potencial de pré-concentração78

Figura 23: Voltametria de onda quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} . Estudo da Concentração de Bi^{3+} 79

Figura 24: Voltametria de onda quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} . Estudo da Concentração de Bi^{3+} 79

Figura 25: Voltametria de onda quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . Estudo do Potencial de pré-concentração.....80

Figura 26: Voltametria de onda quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . Estudo do Potencial de pré-concentração.....81

Figura 27: Curva de corrente de pico versus potencial de pré-concentração.....82

Figura 28: Voltametria de onda quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd e Pb versus amplitude de pulso.....83

Figura 29: Voltametria de onda quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd e Pb versus amplitude de pulso.....84

Figura 30: Voltametria de onda quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd e Pb versus frequência de pulso.....85

Figura 31: Voltametria de onda quadrada em soluções contendo de $5,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} + $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ Bi^{3+} . (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd versus concentração de Cd.....86

Figura 32: Voltametria de onda quadrada em soluções contendo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} + $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd e Pb versus concentração de Cd e Pb.....87

Figura 33: Voltametria de onda quadrada em soluções $2,0 \times 10^{-7}$ a $4,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e $1,0 \times 10^{-7}$ a $4,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} 88

Figura 34: Curvas de corrente de pico versus concentração de (A) Cd^{2+} e (B) Pb^{2+} 88

Figura 35: Voltametria de onda quadrada em soluções $5,0 \times 10^{-10}$ a $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} + $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ Bi^{3+} . (A) Voltamogramas de -1,0 a +0,5 V, (B) Voltamogramas de -1,0 a -0,5 V.....89

Figura 36: Curvas de corrente de pico versus concentração de (A) Cd^{2+} e (B) Pb^{2+} 90

Figura 37: Corrente de pico versus número de voltamogramas de onda quadrada. Dados obtidos de voltamogramas em solução tampão de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 + $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Cd^{2+} e $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} 91

Figura 38: Imagem de eletrodos de ouro feitos a partir de CD-R. Aumento de 300X. (a) eletrodo limpo (b) eletrodo após 50 voltamogramas de onda quadrada com redissolução anódica utilizando filmes de bismuto formados in situ.....92

Figura 39: Voltamogramas de soluções tampão NaAc/HAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo 1:10 da amostra de urina. $[\text{Bi}^{3+}] =$ A) $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ B) $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e C) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ 95

Figura 40: Curvas de corrente de pico de Pb versus tempo de pré-concentração para diferentes concentrações de Bi.....95

Figura 41: A) Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de tampão HAc/NaAc 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo uma alíquota da amostra de urina diluída na proporção de 1:10 e 1,0x10⁻⁷ mol L⁻¹ de Bi³⁺ seguida de sucessivas adições de solução padrão de Pb²⁺96

Figura 42: A) Voltamogramas de onda quadrada de uma solução de tampão HAc/NaAc 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo uma alíquota da amostra de urina diluída na proporção de 1:10 mais 1,0x10⁻⁷ mol L⁻¹ de Bi³⁺ seguida de sucessivas adições de solução padrão de Pb²⁺98

Figura 43: Voltamogramas de soluções tampão NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1:10 de amostra de referência de óleo diesel tratado através do método de ultrassom. Pré-concentração de Pb²⁺ sob tempos crescentes.....100

Figura 44: A) Voltamogramas de soluções tampão NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1:5 de amostra de referência de óleo diesel, tratada através do método de ultrassom seguida de sucessivas adições de 5,0x10⁻⁷ mol L⁻¹ de Pb²⁺102

Figura 45: A) Voltamogramas de soluções tampão NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1:4 de amostra de biodiesel tratado através do método de ultrassom seguida de sucessivas adições de soluções padrão de Pb²⁺103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Resultados das calibrações de Pb e Cd sob diferentes concentrações de Bi^{3+} 90

Tabela 2: Resultados das Curvas de Adições de Pb para a Amostra de Urina Certificada (NIST 2670 [Pb^{2+}] = 109,4 $\mu\text{g L}^{-1}$).....97

Tabela 3: Resultados da determinação de Pb em amostras reais e certificada de urina (NIST 2670 [Pb^{2+}] = 109,4 $\mu\text{g L}^{-1}$).....99

Tabela 4: Resultados da Determinação de Pb em Amostras de Biodiesel de óleo de soja (B100).....104

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AdCSV: Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva

ASV: Voltametria de Redissolução Anódica

BiE: Eletrodo de Bismuto

BiFE: Eletrodo de Filme de Bismuto

CPE: Eletrodo de Pasta de Carbono

DME: Eletrodo Gotejante de Mercúrio

EA: Eletrodo auxiliar

EPR: Eletrodo de pseudo-referência

ER: Eletrodo de referência

ET: Eletrodo de trabalho

GCE: Eletrodo de Carbono Vítreo

HMDE: Eletrodo de mercúrio de Gota Pendente

MFE: Eletrodo de Filme de Mercúrio

SITE: Sistema Interdigitado de Três Eletrodos

SMDE: Eletrodo de Gota Estática de Mercúrio

SWV: Voltametria de Onda Quadrada

TA: Tampão acetato pH 4,5

VC: Voltametria cíclica

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO	16
1. PRINCÍPIOS TEÓRICOS	21
1.1. Célula Eletroquímica	21
1.1.1. Natureza da Superfície dos Eletrodos e Transporte de Material	25
1.2. Métodos Eletroquímicos	29
1.2.1. Princípio das Técnicas Voltamétricas	30
1.2.2. Amperometria	32
1.2.3. Voltametria	33
1.2.4. Voltametria Cíclica	33
1.2.5. Técnicas Eletroquímicas de Pulso	34
1.2.5.1. Voltametria de Onda Quadrada	35
1.3. Pré-Concentração e Redissolução Anódica	36
1.3.1. Métodos de Pré-Concentração	37
1.3.1.1. Adsorção	37
1.3.1.2. Eletrodeposição	38
1.3.1.3. Redissolução Anódica	38
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	38
2.1. Construção de eletrodos a partir de CD-R	38
2.2. Eletrodos de Bismuto	40
2.2.1. <i>Bismuth Bulk Electrode</i>	41
2.2.2. Eletrodo de Filme de Bismuto	41
2.2.2.1. Substratos Utilizados	42
2.2.2.2. Filme formado <i>ex situ</i>	42
2.2.2.3. Filme formado <i>in situ</i>	43
2.3. Detecção de Metais Pesados em Fluidos Biológicos	44
2.3.1. Metabolismo dos Metais Pesados no Organismo	44
2.3.2. Principais Técnicas Utilizadas	45
2.4. Contaminação de Metais Pesados provenientes de Combustíveis Automotores	46
2.4.1. Combustível Fóssil	47
2.4.2. Biodiesel	48
2.5. Tratamento de Amostras de Fluidos Combustíveis Orgânicos	48

2.5.1. Principais Técnicas Utilizadas.....	49
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	49
3.1. Reagentes e Soluções.....	49
3.2. Equipamentos.....	50
3.3. Célula eletroquímica e eletrodos.....	50
3.3.1. Construção de Eletrodos de Trabalho de Au a partir de CD-R.....	51
3.3.2. Construção do Sistema Integrado de três eletrodos de Au a partir de CD-R.....	52
3.4. Procedimentos Experimentais.....	53
3.4.1. Limpeza dos eletrodos.....	53
3.4.2. Preparação do eletrodo de pseudo-referência.....	53
3.4.3. Platinização do eletrodo auxiliar.....	54
3.4.4. Realização das Medidas de Voltametria de Onda-Quadrada com pré-concentração e redissolução anódica.....	55
3.4.5. Tratamento das amostras de óleo combustível.....	55
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	56
4.1. Avaliação do sistema integrado de três eletrodos.....	56
4.1.2. Caracterização do sistema Au/Au ³⁺	56
4.1.3. Caracterização do sistema de pseudo-referência.....	57
4.1.2. Estudo da ação de haletos sobre eletrodos de Au.....	59
4.1.2.1. Efeito do Cloreto.....	61
4.1.2.2. Efeito do Brometo.....	65
4.2. Estudo do sistema de eletrodeposição de Bi sobre eletrodos de Au.....	69
4.2.1. Efeito do Tempo de pré-concentração.....	70
4.2.2. Efeito da Concentração de Bismuto.....	72
4.2.3. Efeito do Potencial de pré-concentração.....	74
4.3. Estudo dos sinais de redissolução de Pb e Cd sobre o filme de Bi formado <i>in situ</i>	76
4.3.1. Parâmetros da pré-concentração.....	76
4.3.1.1. Efeito do Tempo de pré-concentração.....	76
4.3.1.2. Efeito da Concentração de Bismuto.....	78
4.3.1.3. Efeito do Potencial de Pré-Concentração.....	80
4.3.2. Parâmetros da varredura.....	82
4.3.2.1. Efeito da Amplitude de Pulso.....	82

4.3.2.2.	Efeito da Frequência dos Pulsos.....	84
4.3.3.	Construção das Curvas de Calibrações.....	85
4.4.	Teste de Repetibilidade dos Sistema Integrado de três eletrodos.....	91
4.5.	Determinação de Metais Pesados em Amostras a nível de traços.....	93
4.5.1.	Urina.....	94
4.5.2.	Óleo Combustível.....	99
4.5.2.1.	Tratamento de Abertura e Digestão da Amostra... ..	100
4.5.2.2.	Estudos de pré-concentração em amostras de Óleo Combustível.....	100
4.5.2.3.	Recuperação em amostras de Óleo Diesel.....	102
4.5.2.4.	Determinação de Pb em amostras desconhecidas.....	103
5.	CONCLUSÕES.....	105
6.	PERSPECTIVAS.....	106
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107

INTRODUÇÃO

Metais pesados são elementos químicos que fazem parte da constituição da crosta terrestre, e sobre ela apresentam-se quimicamente como componentes de várias substâncias inorgânicas naturais de alta estabilidade [1]. Tais metais apresentam várias características físicas e químicas, o que lhes proporcionou um largo emprego na indústria moderna, como matéria-prima de vários produtos. São geralmente usados para confeccionar ligas metálicas e outros materiais. Nestes compostos os metais geralmente possuem configuração eletrônica reduzida (número de oxidação baixo), situação onde são facilmente corrosíveis, gerando cátions que formam compostos de coordenação altamente solúveis em água e facilmente absorvidos por organismos vivos [2]. Para a maioria dos organismos presentes no meio-ambiente terrestre e aquático a eliminação desses metais pesados é muito lenta, de forma que estes se acumulam em seus tecidos, causando problemas de intoxicação [3]. Deste modo, os resíduos de metais pesados, após manufatura industrial, apresentam um sério risco para o meio ambiente.

Apesar da sua baixa reatividade na forma de minérios inorgânicos, existe um sério problema quanto às mudanças nas condições ambientais do local onde são encontrados. Devido às alterações na composição química da atmosfera, proporcionando chuvas ácidas, causadas pela atividade de indústrias ou mesmo por mudanças na constituição do solo através da agricultura, estes metais são transformados em formas químicas menos estáveis que são solúveis em meio aquoso, sendo lixiviados pela água da chuva, causando sérios problemas de contaminação ambiental [4].

O desenvolvimento da química analítica, atualmente tem levado bastante em consideração o fato de ser necessário o desenvolvimento de metodologias capazes de detectar substâncias nocivas ao meio ambiente em concentrações baixas, pois mesmo contaminações a nível de traços podem ser perigosas para espécies capazes de se bioacumular no ambiente e especialmente em organismos vivos. Neste sentido surgiram as técnicas espectrofotométricas, que são capazes alcançar limites de detecção baixos, mas em muitos casos não satisfazem as necessidades de sensibilidade e seletividade requeridas. Há mais de 80 anos, o professor Jaroslav Heyrovsky desenvolveu a polarografia, onde um eletrodo gotejante de mercúrio era utilizado como sensor para quantificar diversos metais [5].

A partir da polarografia foram desenvolvidas várias metodologias de análise, utilizando diversos materiais como eletrodos indicadores. Porém, o mercúrio sempre foi o mais empregado para o monitoramento de reações de redução, devido ao fato de apresentar um alto sobrepotencial de redução de íons H^+ , presentes no meio, o que possibilita determinação de várias espécies como metais e substâncias orgânicas que se reduzem em potenciais relativamente altos. Dentre as principais formas de usos dos eletrodos de mercúrio existe o eletrodo gotejante de mercúrio (DME) [6], o eletrodo de mercúrio de gota pendente (HMDE) [7] ou de gota estática (SMDE) [8]. Tais eletrodos apresentam a vantagem de possuírem superfície extremamente lisa e área altamente reprodutível. Através do uso do DME é possível minimizar interferências causadas por adsorção de substâncias capazes de bloquear a área efetiva do eletrodo, pois esta área é renovada constantemente. O HMDE é vantajoso por permitir a geração de um eletrodo de área específica, seguido da realização da medida, descarte do eletrodo e geração um novo como a mesma área, para uma nova medida, sem o risco de haver resíduos da medida anterior sobre a

superfície do eletrodo. Através de processos de pré-concentração sobre a gota de mercúrio é possível diminuir os limites de detecção a serem alcançados utilizando-se tais modalidades de eletrodos, possibilitando a análise de substâncias a menores níveis de concentração. Eletrodos de filmes de mercúrio sobre vários substratos dentre os principais os de carbono, como o carbono vítreo (MFGCE) [9], os eletrodos de amálgamas (como os de prata) [10] além dos eletrodos de mercúrio quimicamente modificados [11] capazes de melhorar a sua detecção se tornaram ferramentas de grande importância para a quantificação de traços e ultra-traços de metais. A partir dos eletrodos de mercúrio (gota estática e filmes de mercúrio) foram criados os métodos de redissolução [12], baseados na pré-concentração dos analitos na superfície ou no interior do eletrodo, de maneira que tais métodos são capazes de detectar substâncias a níveis de até $1 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ [12]. Em especial, a técnica denominada voltametria de redissolução anódica (ASV) consiste em se aplicar um potencial fixo durante um certo período, em condição suficientemente catódica para reduzir espécies metálicas, realizando-se a pré-concentração de tais metais sobre o (ou no interior do) eletrodo. Após a pré-concentração dos analitos é realizada uma varredura no sentido anódico, sendo registrado um gráfico de corrente versus potencial onde a corrente resultante corresponde aos processos de re-oxidação das substâncias reduzidas sobre o eletrodo. Este método é amplamente usado para a análise de metais pesados, isoladamente ou mesmo em uma matriz que contém uma mistura destes [13], sendo possível a quantificação dos mesmos em concentrações a nível de traços ou mesmo ultra-traços.

Apesar do excelente desempenho dos eletrodos de mercúrio, sua utilização tem sido cada vez mais restrita, por se tratar de um metal pesado líquido, altamente tóxico, cuja pressão de vapor relativamente baixa é um fator agravante de sua

toxicidade. Em vários países o uso do mercúrio para fins eletroanalíticos está proibido e para contornar o problema várias estratégias foram adotadas como o uso de metais nobres (Pt, Pd, Au, Ag) [14-17], modificadores orgânicos [18-20] e inorgânicos [21, 22] que possuam capacidade de pré-concentração semelhante ao mercúrio.

Os eletrodos de filmes de bismuto (BiFE) [23-25] surgiram como uma alternativa versátil, devido a baixa toxicidade do Bi, tendo-se alcançado desempenho semelhante, e em alguns casos superior, aqueles obtidos com os eletrodos modificados com filmes de mercúrio (MFE) [26]. A estabilidade dos BiFE's é aumentada quando a eletrodeposição do bismuto sobre o substrato é feita na presença de íons brometo (Br^-) no meio de eletrodeposição [27].

Atualmente existem na literatura, inúmeros trabalhos publicados utilizando os BiFE's para a detecção de metais pesados como Pb(II) [28-41], Cd(II) [29-43], Zn(II) [29, 31, 39, 41], Cu(II) [34], Mn(II) [36, 37], In(III) [29, 30, 34] e Tl(II) [29,34] utilizando redissolução anódica (ASV) e Co(II) [43-47], Ni(II) [45-47], Cr(III) [49, 50] e U(VI) [51] utilizando redissolução de adsorção catódica (AdCSV), além da detecção de alguns compostos orgânicos como nitrofenóis [52, 53, 54], alguns deles em amostras reais [27, 28, 41, 45-48, 50], porém a maioria destes trabalhos foram realizados utilizando como substrato para os filmes de bismuto eletrodos de carbono como o carbono vítreo [29-32, 38, 41-45, 47, 48, 52, 53], fibra de carbono [26, 28, 39, 40, 46, 49, 51], grafite de lapiseira [39], eletrodos de pasta de carbono [33-35], contendo pó de bismuto metálico, eletrodos compósitos de grafite-epoxi + sais de bismuto [36], carbono impresso [27], além de eletrodos de diamante dopados com boro [50].

Deste modo, tais trabalhos têm demonstrado que utilização de eletrodos de Bi apresenta-se como um método conveniente para a detecção de espécies metálicas

(assim como os eletrodos de Hg) e que a sua utilização na forma de filmes pode ser feita por eletrodeposição sobre de vários tipos de substratos.

Justificativa e objetivo principal

Através da técnica de confecção de eletrodos de ouro através de CD-R's desenvolvido por Angnes e colaboradores [55], foi demonstrado ser possível confeccionar eletrodos com os mais variados formatos e tamanhos. Por este método é possível construir eletrodos de Au em larga escala a um custo muito baixo, pois a partir de cada CD-R podem ser confeccionados muitos eletrodos. Isto possibilita a utilização seguida do descarte destes eletrodos. Quando métodos de pré-concentração são utilizados de forma repetitiva, via de regra, ocorre alteração da resposta do sensor, fator que pode ser causado pela não eliminação total dos metais pré-concentrados e/ou pela adsorção irreversível de traços de impurezas sobre o sensor (o que modifica suas características geométricas). Tais processos afetam a repetibilidade das medidas. Quando eletrodos convencionais são utilizados, é necessário realizar todo um processo de polimento, visando alcançar as mesmas condições de superfície que o sensor apresentou no início das medições. No caso dos eletrodos construídos a partir de CDs, basta utilizar o próximo eletrodo.

A técnica de produção de arranjos de eletrodos de Au partir de CD-R's por corrosão com solução de I_2/I^- , desenvolvida por Gutz *et al.* [56-58] é um método versátil que possibilita a construção de eletrodos com formatos geométricos precisamente delimitados com toner de impressora. A partir deste procedimento é possível a construção de sistemas contendo os três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência) necessários para uma célula eletroquímica.

Através de eletrodeposição é possível recobrir a superfície de um dos eletrodos com filmes de Ag/AgCl o qual poderá ser utilizado com a função de eletrodo de pseudo-referência.

Deste modo um dos objetivos deste trabalho foi a construção de sistemas integrados de três eletrodos (SITE) capazes de funcionar semelhante a um sistema convencional de três eletrodos e utilizar tal sistema para o desenvolvimento de metodologias de análise de metais como Cd e Pb. Isto foi feito a partir da formação de BiFE's, eletrodepositado simultaneamente à etapa de pré-concentração dos analitos, ou seja, a partir da formação de BiFE's *in situ*. Tal procedimento foi escolhido, devido à economia de tempo, pois as etapas de formação do filme de bismuto e pré-concentração são simultâneas.

Após a os teste de repetibilidade do método este foi aplicado à determinação dos metais Cd e Pb em amostras de urina e de óleos combustíveis como Diesel e Biodiesel.

1. PRINCÍPIOS TEÓRICOS

1.1. CÉLULA ELETROQUÍMICA

Uma célula eletroquímica é um dispositivo no qual se processam reações químicas de óxido-redução, de modo que as reações de oxidação e redução ocorram separadamente. A reação de oxidação se processa sobre uma superfície que é chamada de ânodo e a de redução sobre outra superfície chamada de cátodo. Tais superfícies são chamadas de eletrodos da célula os quais são conectados entre si através de um circuito elétrico externo e as reações que se processam em cada eletrodo são chamadas semi-reações de oxidação e redução. Os elétrons

gerados através de uma semi-reação sobre um eletrodo atravessam o circuito externo em direção ao outro eletrodo e são consumidos sobre a sua superfície pela outra semi-reação. Isto ocorre por causa da diferença de potencial entre os dois eletrodos, devido às semi-reações em se processam sobre eles. O balanço global de elétrons é nulo e a reação global da célula é a soma das semi-reações em cada eletrodo.

Uma célula eletroquímica é dita galvânica quando a reação global que se processa é espontânea e eletrolítica quando não é espontânea. Para ambas as células o eletrodo onde ocorre a redução é o cátodo e o aquele onde ocorre a oxidação é o ânodo. Porém, para a célula galvânica o cátodo é carregado positivamente enquanto que o ânodo é carregado negativamente, devido ao excesso ou déficit de elétrons causados pelas semi-reações que se processaram sobre o eletrodo. O contrário ocorre para uma célula eletrolítica, onde o cátodo é carregado negativamente e o ânodo positivamente, consequência da aplicação dos potenciais necessários para a efetivação da reação global da célula.

Geralmente, os compartimentos de ambos os eletrodos são separados quando ocorre interferência dos componentes de uma semi-reação sobre a reação que se processa na outra. Quando isto não ocorre, não é necessária a separação dos compartimentos. Quando ocorre interferência, é necessária a separação das soluções, envolta de cada eletrodo, em diferentes compartimentos chamados de semi-células. Estes são colocados em contato elétrico através de uma ponte salina ou uma membrana semipermeável para fechar o circuito da célula global, formada pela soma das semi-reações que se processam em cada semi-célula.

As medidas de corrente e potencial são feitas através de um amperímetro e um voltímetro, colocados série e em paralelo, respectivamente, no circuito externo que liga ambos os compartimentos das semi-reações.

Para a realização das medidas de potencial de uma semi-reação, o que se realiza é a medição da diferença de potencial da célula formada pela semi-célula onde está eletrodo que se processa a semi-reação de interesse, o qual é chamado trabalho, e a semi-célula onde se processa uma semi-reação que está em equilíbrio, a qual não apresenta variações no potencial durante a medida. O eletrodo contido na semi-célula em equilíbrio é chamada de eletrodo de referência, pois a medida de potencial realizada é feita tomando o seu valor de equilíbrio como referencial.

Um eletrodo de referência deve possuir características de um sistema idealmente não polarizável, o qual é caracterizado como um sistema químico que não apresenta mudanças em seu potencial devido a passagem de corrente sobre este. Porém tal sistema ideal não existe e deste modo deve-se tentar minimizar ao máximo a passagem de corrente por este eletrodo. Para minimizar a passagem de corrente elétrica pelo eletrodo de referência, passou-se a utilizar células eletroquímicas com três eletrodos, adicionando-se a célula um terceiro eletrodo chamado eletrodo auxiliar.

Sobre o eletrodo auxiliar se processa a reação complementar à célula eletroquímica, de maneira que, a transferência de elétrons ocorre entre os eletrodos auxiliar e de trabalho. Deste modo as medidas de corrente são realizadas entre estes dois eletrodos.

Figura 1: Representação de uma célula eletroquímica com três eletrodos (ET, EA e ER).

1.1.1. Natureza da Superfície dos Eletrodos e Transporte de Material

Antes de descrever os modelos que caracterizam a superfície do eletrodo é necessário diferenciar os processos faradáicos dos processos capacitivos. Enquanto que o primeiro é responsável pela geração de uma corrente devido à transferência de cargas de espécies que reagem sobre o eletrodo, o segundo gera uma corrente que é resultante da acumulação de cargas, proveniente de íons inertes atraídos pelo campo elétrico resultante do potencial aplicado ao eletrodo.

O modelo que descreve a natureza da superfície dos eletrodos é o da dupla camada elétrica. Para tal existem diversos modelos os quais são mais complexos ou mais simplificados à medida que são considerados diversos efeitos sobre este sistema. O modelo mais simples é o de Helmholtz [59], o qual propõe que da interface eletrodo solução em direção ao seio da solução existe uma queda de potencial linear em função da distância, até um ponto onde não ocorre diminuição significativa do potencial no interior da solução.

Tal modelo assim funciona, pois tem como base o sistema de um capacitor, formado pelas cargas na superfície do eletrodo e as cargas dos íons adjacentes a

esta superfície devido a atração eletrostática, separadas pelo raio dos íons adjacentes à superfície do eletrodo. Deste modo a queda de potencial ocorre até o valor do raio dos íons atraídos pela carga do eletrodo. No modelo de Helmholtz a distância do eletrodo à solução, caracterizada pelo raio dos íons adjacentes a este, é denominada de plano de Helmholtz (HP), o qual é a máxima distância onde ocorre uma queda linear do potencial do eletrodo em direção a solução. Porém tal modelo não levava em consideração o fato de que moléculas do solvente, devido a sua polaridade, também podem estar atraídas pela superfície do eletrodo e que os íons adjacentes ao eletrodo, que ali permanecem devido a sua carga podem estar solvatados ou não. Desta forma, foram desenvolvidos modelos os quais são diferenciados os íons especificamente adsorvidos sobre a superfície do eletrodo daqueles não especificamente adsorvidos. Os íons especificamente adsorvidos apresentam-se não solvatados e enquanto que os não especificamente adsorvidos possuem uma camada de moléculas de água ao seu redor, devido a carga do íon. Com isso, os novos modelos desenvolvidos passaram a ser chamados de modelos da dupla camada elétrica, pois passaram a considerar dois planos paralelos ao eletrodo, o primeiro formado pelas camadas de íons especificamente adsorvidos, denominada plano interno de Helmholtz (IHP), caracterizado pelo raio desses íons e moléculas do solvente, e o segundo formado pelas camadas de íons não especificamente adsorvidos, denominada plano externo de Helmholtz (OHP), caracterizado pelo raio dos íons solvatados adjacentes ao eletrodo. O modelo de dupla camada elétrica é encarado como um sistema de dois capacitores em série, o primeiro formado pelas cargas dos íons especificamente adsorvidos e o segundo pelas soma das cargas dos íons difusos no interior da solução, partindo do OHP. O conhecimento das características da superfície do eletrodo é baseado somente nas

propriedades capacitivas desta superfície. Apesar disso, tal teoria é importante para o entendimento dos processos faradáicos, pois o estudo de reações de transferência de cargas depende da polarização da superfície do eletrodo.

O modelo que descreve o processo faradáico é baseado nos sobrepotenciais de superfície, o qual é o valor de potencial elétrico necessário para a transferência de elétrons entre a superfície e moléculas adjacentes sobre esta, de modo que este valor é o potencial onde se inicia a reação de oxidação ou redução de uma dada substância sobre o eletrodo.

Sabe-se que para um determinado composto sofrer processos faradáicos de transferência de cargas é preciso que atinja a superfície do eletrodo, desta forma o transporte é uma variável muito importante para a efetivação de uma reação de óxido-redução sobre a superfície de um eletrodo.

Existem basicamente três tipos de processos de transporte de material até a superfície do eletrodo, são eles: migração, convecção e difusão. O primeiro ocorre devido a atração de partículas carregadas pelo campo elétrico formado pela carga do eletrodo, o segundo devido a qualquer movimentação do fluido no interior da célula e o terceiro por um processo de diminuição de potencial químico devido a diferenças de concentração de determinada espécie entre a superfície do eletrodo e o seio da solução.

O primeiro efeito (migração) é evitado através do uso de uma concentração de eletrólito de suporte com concentração muito superior (tipicamente 100 x) a da espécie eletroativa. A convecção forçada é útil em situações onde o processo de difusão é muito lento e quando é necessário fornecer espécies eletroativas até a superfície do eletrodo a uma taxa mais alta, (especialmente em casos de análises envolvendo baixas concentrações). No entanto é importante ter em mente que os

processos convectivos nem sempre são extremamente reprodutíveis e que, por outro lado, eliminação da convecção nunca é total, pois flutuações de temperatura já proporcionam processos de convecção.

O processo de difusão ocorre por um efeito de diferença de concentrações de uma espécie entre porções da solução, de maneira que isso irá proporcionar o transporte das espécies à superfície do eletrodo independentemente da carga da molécula. Para muitas aplicações voltamétricas, busca-se eliminar (ou melhor, minimizar ao máximo) a convecção e a migração, de forma que o processo passe a ser preponderantemente governado por difusão, condição prevista nas equações disponíveis para o tratamento dos dados experimentais.

Para os processos conduzidos em presença de convecção, a principal vantagem é que a quantidade de material que atinge o eletrodo é muito mais significativa, havendo, no entanto perda de precisão. A utilização de sistemas em fluxo (FIA) ou de jatos impingentes se constituem em formas de aumentar o transporte, com uma reprodutibilidade maior que com agitação convencional.

Outro fator a ser considerado para o controle dos processos faradáicos é a cinética da transferência de elétrons, que depende do potencial aplicado ao eletrodo. Após ser atingido um valor de potencial onde a reação se processa, ocorre um aumento do sinal de corrente em consequência dos processos de transferência de elétrons. Tal processo torna-se mais efetivo à medida que se aumenta o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho, este efeito ocorre até ser atingido um potencial, onde não mais são observados aumento da corrente observada em função do potencial aplicado ao eletrodo. Nesta condição, todo o material que alcança a superfície do eletrodo é instantaneamente oxidado ou reduzido. Isto caracteriza a condição onde o processo é controlado apenas pelo transporte de material.

1.2. MÉTODOS ELETROQUÍMICOS

Os métodos eletroquímicos são caracterizados como técnicas de analíticas onde são realizadas medições de corrente, potencial, condutividade ou capacitância.

Deste modo existem como técnicas eletroquímicas potenciométricas, condutométricas e voltamétricas.

Na potenciometria são realizadas medidas de potencial de pares redox em equilíbrio dinâmico. Em outras palavras, é realizada a medida da diferença de potenciais entre um eletrodo de trabalho, no qual ocorre uma reação em equilíbrio, e um eletrodo de referência, o qual não possui variação de seu potencial. A variação da diferença de potencial medido ocorre em função de variações na concentração das espécies que participam da semi-reação que ocorre na semi-célula do eletrodo de trabalho.

Na condutometria são realizadas medidas de condutividade de um meio, feitas a partir de dois eletrodos que medem a mobilidades de partículas carregadas presentes neste sistema. Para isso é aplicada uma diferença de potencial alternada entre dois eletrodos de platina a uma frequência entre 60 a 1000 Hz. Isto é feito com o objetivo de impedir que as espécies atinjam a superfície do eletrodo sendo consumidas sobre este e variando a sua concentração. Através da medida da corrente alternada resultante da movimentação dos íons na solução entre os eletrodos é calculada a condutividade desta solução, que é função da soma das concentrações dos íons presentes nela.

Na voltametria são realizadas medidas de corrente elétrica, produto da cinética de reações químicas de óxido-redução onde ocorre a transferência de elétrons da solução para o eletrodo de trabalho (corrente anódica) ou do eletrodo de trabalho para a solução (corrente catódica) em consequência da aplicação de um

potencial elétrico sobre o eletrodo, o qual fornecerá energia suficiente para promover a reação de transferência de elétrons.

Existem ainda as técnicas de impedância onde são aplicadas tensões ou correntes alternadas, promovendo perturbações no sistema em consequência das propriedades capacitivas e resistivas do meio entre os eletrodos que compõem a célula e a superfície dos mesmos eletrodos, de maneira que a através destas perturbações serão gerados sinais resultantes das características capacitivas e resistivas do sistema que compõe a célula eletroquímica.

Em todas estas técnicas são realizadas medidas de propriedades elétricas, as quais dependem da concentração de um ou mais componentes químicos presentes no sistema. Deste modo, através da correlação entre a uma destas propriedades da célula eletroquímica e a concentração de uma substância presente no sistema é possível realizar a quantificação de uma ou mais substâncias de interesse presente na célula. Com isso, as técnicas analíticas eletroquímicas são classificadas como técnicas eletroanalíticas.

Neste trabalho será dada maior ênfase as técnicas eletroanalíticas voltamétricas, por serem os métodos utilizados para o desenvolvimento do trabalho. Dentre as técnicas voltamétricas existem diversas modalidades cuja classificação baseia-se no método de aplicação dos potenciais.

1.2.1. Princípios das Técnicas Voltamétricas

Como foi dito anteriormente, em voltametria o que se faz basicamente é a aplicar um potencial e medir a corrente resultante. Para o entendimento das técnicas voltamétricas é preciso considerar as propriedades de polarização dos eletrodos e uma a grandeza denominada potencial de carga zero (E_z), o qual é o potencial onde

não há nenhuma carga na superfície do eletrodo. A consideração sobre a polarização de uma superfície eletródica é feita em relação aos sobrepotenciais necessários para promover oxidação ou redução da solução de eletrólito de suporte. Partindo-se de E_z existe um valor de potencial necessário para promover a oxidação de um componente da solução de eletrólito, da mesma forma que existe um valor de potencial necessário para promover a redução de um componente desta solução. Tais valores de potencial são denominados sobrepotenciais de redução e oxidação do eletrólito respectivamente. Estes são os potenciais de descarga do eletrólito.

O intervalo de potencial entre os sobrepotenciais de descarga do eletrólito é chamado de intervalo de polarização do eletrodo. Na ausência de substâncias eletroativas no intervalo de polarização, não ocorre aumento significativo da corrente por processos de transferência de carga neste eletrodo, exceto quando o material da superfície do eletrodo sofre reações de oxidação ou redução. Os sobrepotenciais de redução e oxidação do eletrólito, além dos potenciais de oxidação e redução do material da superfície do eletrodo devem ser estritamente conhecidos quando se pretende utilizar certo material como eletrodo de trabalho para o desenvolvimento de uma metodologia de análise por uma técnica voltamétrica. Isto porque o monitoramento de uma reação eletroquímica sobre a superfície de um eletrodo deve ser feita em condições que permitam identificar sinais de corrente resultantes do consumo de espécies eletroativas de interesse.

Após a adição de um composto eletroativo à solução de eletrólito na célula, deve-se observar um crescimento de corrente decorrente da reação de transferência de elétrons entre a superfície e o composto, se o potencial aplicado for suficiente para promover esta reação. Tal corrente será proporcional a quantidade do composto adicionado, pois a quantidade de elétrons consumidos ou gerados será

proporcional à quantidade do composto presente na solução, devido a estequiometria das reações de oxidação e redução.

Interferências causadas por correntes capacitivas são passíveis de ocorrer, devido à aplicação de potenciais maiores que E_z (correntes capacitivas positivas) e menores que E_z (correntes capacitivas positivas).

Dentre todas as possibilidades de experimentos voltamétricos existem técnicas que são classificadas de acordo com a maneira de aplicação do potencial elétrico sobre o eletrodo. Deste modo, existem os métodos amperométricos (realizado em potencial fixo) e os de varredura de potenciais.

1.2.2. Amperometria

Na amperometria são realizadas medidas de corrente em função do tempo e o registro correspondente é denominado amperograma. Neste método é selecionado um valor de potencial onde a reação de interesse se processa com a máxima velocidade. Após a aplicação deste potencial à célula, as medições podem ser efetuadas logo que a corrente atinge um valor constante. Geralmente são feitas adições à célula e o aumento de corrente é proporcional à concentração do analito adicionado. Alternativamente, medidas amperométricas podem ser realizadas em fluxo, onde o sinal transiente (na forma de um pico) é proporcional à concentração do analito na solução injetada.

O fato de se ter um potencial fixo, a contribuição da corrente capacitiva se torna muito pequena (tende a zero), uma vez que não se está alterando significativamente a carga da dupla camada elétrica. Este fato permite que se alcance limites de detecção muito menores, comparativamente com as técnicas que envolvem varreduras de potencial, como por exemplo, a voltametria cíclica.

1.2.3. Voltametria

Nos métodos de varredura é imposta uma rampa de potenciais, de maneira a aumentar ou diminuir o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho a uma taxa constante em função do tempo (unidades de $V s^{-1}$).

Durante a realização da varredura ocorrem processos de carga e descarga da dupla camada elétrica, o que resulta no aparecimento da corrente capacitiva, que torna-se significativa quando é necessário analisar baixas concentrações do analito de interesse. Ao alcançar potencial suficiente para a efetivação da reação faradaica, ocorre um aumento significativo de sinal, consequência do aparecimento de corrente devido a transferência de elétrons entre a superfície do eletrodo e as moléculas adjacentes reagindo sobre este. A varredura pode ser realizada no sentido catódico, em direção a potenciais negativos, onde predominam as reações de redução ou no sentido anódico, onde preponderam reações de oxidação.

Após se atingir o potencial necessário para se iniciar o processo faradaico, ocorre um aumento muito efetivo da corrente até um valor máximo. A partir deste ponto, observa-se um patamar de corrente (caso do DME e de microeletrodos) o qual não apresenta crescimento significativo com o aumento do potencial aplicado, devido ao fato de a reação estar se processando a velocidade máxima. Para eletrodos de tamanhos convencionais, ocorre uma queda do sinal de corrente a partir do valor de corrente máxima em consequência da pouca efetividade do processo de difusão.

1.2.4. Voltametria Cíclica

Nesta técnica é feita uma varredura de potenciais no sentido anódico ou catódico, sob uma velocidade de varredura constante, até um determinado valor a

partir do qual é feita uma inversão do sentido da varredura de potenciais. Durante a varredura direta são observados processos de oxidação ou redução, conforme a direção da varredura, e após a varredura reversa é possível observar processos decorrentes da reação das espécies geradas na varredura direta, conforme a reversibilidade da reação eletroquímica estudada.

Considerando o caso de uma reação reversível envolvendo apenas um processo redox em cada etapa, para a varredura no sentido catódico é registrado um pico de corrente de valor de negativo, de módulo igual a $I_{p,c}$ em um potencial denominado $E_{p,c}$; para a varredura no sentido anódico é registrado um pico de corrente de valor de positivo, de módulo igual a $I_{p,a}$ em um potencial denominado $E_{p,a}$. Estes parâmetros são importantes pois enquanto as intensidades de pico de corrente fornecem uma informação quantitativa de um reagente presente no sistema os valores de potencial de pico fornecem informações qualitativas da reação que se processa em determinado potencial. Na figura 2 são esquematizados a forma de aplicação dos potenciais na técnica de voltametria cíclica e o formato característico de um voltamograma cíclico de uma reação reversível.

Figura 2: Forma de aplicação dos potenciais na técnica de voltametria cíclica.

1.2.5. Técnicas Eletroquímicas de Pulso

As técnicas eletroquímicas de pulso foram desenvolvidas para minimizar os problemas causados pela corrente capacitiva, sempre presente nas técnicas

voltamétricas, em especial na polarografia, sendo a seguir também utilizadas em outras metodologias sem o uso de eletrodos de mercúrio. As principais técnicas de pulso são as técnicas de pulso normal, onde é aplicada uma rampa de potenciais, sobre a qual são impostos pulsos de potencial superpostos a esta rampa. Para a técnica de pulso normal os valores de corrente registrados são coletados no final do pulso, situação onde a corrente faradáica é bem maior que a capacitiva. Na técnica de pulso diferencial, os valores de corrente são registrados como a diferença entre a corrente medida antes e durante o final do pulso, de modo que a componente capacitiva da corrente é quase que totalmente subtraída. Devido a maior efetividade da reação durante o pulso é possível alcançar baixos limites de detecção com essa técnica. Os voltamogramas são registrados com valores de corrente iguais a diferença entre os valores de medidos sobre cada pulso.

1.2.5.1. **Voltametria de Onda Quadrada**

Na voltametria de onda quadrada a varredura de potenciais é realizada através da superposição de uma onda quadrada de potencial, com uma frequência e amplitudes definidas, e um degrau de potencial com um valor de potencial constante adicionado a cada ciclo da onda. Na figura 3 é esquematizado a forma de aplicação do potencial na técnica de voltametria de onda quadrada.

Figura 3: Forma de aplicação dos potenciais na técnica de voltametria de onda quadrada

Desta forma são realizadas medidas de corrente na parte inferior e superior da amplitude da onda quadrada, de acordo com o valor das amplitudes da onda são registrados sinais de redução e oxidação para medidas de corrente realizadas na parte inferior e superior onda quadrada, respectivamente. Com tais valores são registrados voltamogramas de oxidação e redução, sendo que tais voltamogramas apresentam correntes de sinais contrário, devido a característica das reações monitorada em cada caso. Deste modo após a subtração de ambos voltamogramas, ponto a ponto, é obtido um voltamograma equivalente onde os sinais de corrente apresentam maiores intensidade devido ao efeito somatório da subtração dos sinais de oxidação e redução.

Isto implica em alcançar uma maior sensibilidade e consequentemente menores limites de detecção com a utilização desta técnica.

1.3. PRÉ-CONCENTRAÇÃO E REDISSOLUÇÃO ANÓDICA

A pré-concentração é um processo que é realizado com o objetivo de se aumentar a sensibilidade de um método analítico através o aumento do sinal a ser obtido com uma amostra de baixa concentração, devido uma transferência dos analitos para uma matriz ocasionando um aumento da concentração deste analito para a sua determinação.

Em eletroquímica um dos processos mais utilizados para pré-concentrar um analito é realizar a sua coleta diretamente na superfície do eletrodo, aonde será realizada a medida. Com isso será obtido um sinal de corrente maior do que aquele que seria obtido a partir da difusão das espécies vindas do seio da solução. Adicionalmente, para aumentar a eficiência desta coleta, a utilização de convecção ou de fluxo da solução para a superfície do eletrodo pode ser explorada.

1.3.1. **Métodos de Pré-Concentração**

Existem vários métodos para a realização de pré-concentração sobre eletrodos. Dentre estes podem ser destacados a adsorção química ou física, ocasionada espontaneamente ou a adsorção causada por aplicação de um potencial elétrico através de eletrodeposição por eletrólise.

1.3.1.1. **Adsorção**

Processos de adsorção podem ser oriundos de interações químicas entre a superfície do eletrodo e moléculas adjacentes, através de forças eletrostáticas ou forças de menor intensidade como forças de Van der Waals ou ainda as de dipolo induzido.

A pré-concentração por adsorção sobre um eletrodo pode ser promovida através da evaporação de uma solução contendo um determinado analito sobre a

superfície deste não-modificada ou através da imobilização de alguma substância que aumente a interação do analito pela superfície, quando é necessária uma maior efetividade do processo.

Tal processo pode ser ainda mais efetivo através da aplicação de um potencial sobre o eletrodo imerso em uma solução do analito, o que poderá favorecer a atração eletrostática ou ainda a formação de ligações entre os compostos a serem pré-concentrados e a superfície do eletrodo.

1.3.1.2. **Eletrodeposição**

A eletrodeposição é um processo onde ocorre transferência de elétrons entre a superfície e os compostos a serem pré-concentrados sobre o eletrodo. Em geral, são realizadas eletrólises onde metais são reduzidos sobre a superfície formando filmes metálicos. Também podem ocorrer reações de oxidação de um dado íon, como exemplo Pb^{2+} para Pb^{4+} formando PbO_2 que é insolúvel em determinadas condições ficando sobre a superfície do eletrodo. Substâncias orgânicas também podem ser pré-concentradas através da formação de compostos insolúveis sobre a superfície do eletrodo após terem seu estado redox alterado.

1.3.2. **Redissolução Anódica**

A redissolução anódica consiste na realização de reoxidação de substâncias que foram pré-concentradas sobre a superfície e um eletrodo através da sua redução. Geralmente é realizada em análise de metais presentes em amostras os quais são reduzidos sobre o eletrodo de trabalho e reoxidados no momento de sua detecção.

Os principais métodos de redissolução anódica são os métodos de voltametria e os métodos de cronopotenciometria, onde é realizado um monitoramento dos potenciais durante a aplicação de correntes constantes.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONSTRUÇÃO DE ELETRODOS A PARTIR DE CD-R

A construção de eletrodos a partir de CD-R foi um processo desenvolvido por Angnes [55]. Em tal processo é explorada a presença do filme metálico contido no CD-R, o qual possui a função refletir o feixe de raio laser que incide sobre a superfície previamente foto-sensibilizada, permitindo assim a leitura das informações gravadas.

O primeiro passo para a utilização do filme metálico contido no CD-R como eletrodo é realizado a partir da remoção do material polimérico que protege a sua superfície, com HNO_3 concentrado. Após esta etapa é preciso delimitar uma área fixa para tal eletrodo, pois as medidas de corrente ou potencial sobre este irão depender desta área. Isto pode ser feito de várias maneiras, geralmente o que tem sido feito é o isolamento através de esmaltes [60-63] e mais recentemente por delimitação com toner de impressora [64].

A produção de eletrodos de Au, a partir de CD-R e toner de impressora têm sido empregada com sucesso, visto que se apresenta como um método versátil por proporcionar uma alta reprodutibilidade das áreas dos eletrodos. Neste processo, o desenho da área do eletrodo desejado é feito em um microcomputador, a partir de programas comerciais como o Microsoft Power Point^{MR}. Tal desenho é impresso através de uma impressora a laser sobre um papel parafinado (contra-folha de papel de etiquetas adesivas) e transferido termicamente através de um prensa térmica de

impressão de camisetas para a superfície de um pedaço recortado de CD-R com o filme de Au exposto.

Apesar de ter sido demonstrada a possibilidade da utilização de CD-Rs de Ag para medidas amperométricas e potenciométricas [65], a sua construção é mais trabalhosa e tem sido menos explorada, apesar da maior disponibilidade de tais CDs. A partir dos CDs de ouro também foram desenvolvidos sensores amperométricos para determinação de alguns compostos orgânicos como ácido ascórbico [66] e dipirona [67], e para a determinação de metais como Ce^{4+} por cronoamperometria [68]. O seu uso para determinação de metais por redissolução anódica foi realizado para Hg, Pb e Cu, através da técnica de redissolução potenciométrica (PSA) [60-64].

Alternativamente foram construídos arranjos de eletrodos de Au feitos a partir de CD-R utilizando o processo de corrosão diferencial com uma solução de I_2/I^- [69]. Isto é feito a partir da transferência térmica do desenho do arranjo dos eletrodos sobre um pedaço de CD-R com o filme de Au exposto. A imersão deste pedaço de CD-R em uma solução de I_2/I^- irá proporcionar a corrosão das áreas de Au desprotegidas pelo toner. A remoção do toner é feita com um algodão molhado com acetonitrila, gerando um conjunto de eletrodos de Au com a geometria desejada.

A partir do processo de produção de arranjos de eletrodos de Au foi possível a produção de células de volume diminuto, contendo em seu interior eletrodo de tamanhos adaptados à geometria da célula [69, 72]. Foram também desenvolvidas células com CD-Rs para estudos espectroeletroquímicos [71]. Neste caso, os eletrodos foram posicionados no interior de uma cubeta espectrofotométrica, possibilitando a aquisição simultânea de sinais eletroquímicos e espectrofotométricos.

A evolução dos estudos com tais dispositivos possibilitou a construção de células eletroquímicas em fluxo contendo eletrodos de Au modificados com filme de TiO_2 [72]. Em tais células, a partir da exposição à luz ultravioleta gerada por um LED, foi possível realizar a espectroeletrocatalise de decomposição da matéria orgânica complexante sobre uma amostra contendo Cu^{2+} . Com isso, foi possível o desenvolvimento de metodologias de análise de metais, onde as etapas de tratamento de amostra e detecção do analito são sequenciais e feitas automaticamente, com o mínimo desperdício de tempo.

Os diversos resultados apresentados na literatura confirmam a aplicabilidade dos eletrodos construídos a partir de CD-Rs e não deixam dúvidas quanto à potencialidade dos arranjos de eletrodos, favorecendo a construção de dispositivos eletroquímicos com as mais diversas geometrias.

2.2. ELETRODOS DE BISMUTO

A utilização de eletrodos de Bismuto em eletroanálise foi introduzida por Wang et al. [73] a cerca de oito anos como alternativa à utilização de eletrodos de mercúrio. Desde então, a literatura apresenta grande número de artigos onde este material é utilizado como eletrodo de trabalho [73-75].

Tais eletrodos têm sido utilizados para a determinação de compostos orgânicos, como nitrofenóis [52, 53, 54], fármacos [77-79], pesticidas [79-82], e corantes [83], porém a maioria dos estudos onde tal material eletródico tem sido utilizado envolve a determinação de metais pesados por redissolução anódica (ASV) [84] ou redissolução adsortiva catódica (AdCSV) [85].

Tais eletrodos possuem características eletródicas semelhantes ao Hg, como por exemplo, o seu alto sobrepotencial de redução de H^+ , fato que possibilita a

redução de substância que o fazem em potenciais muito negativos. Outro fator importante é a diminuição da interferência causada pela redução de O_2 dissolvido na solução de eletrólito presente na célula eletroquímica, devido a dificuldade cinética desta reação sobre a superfície de Bi [73].

Dentre as formas de utilização dos eletrodos de Bi existem as modalidades de eletrodo de Bi propriamente dito (BiBE, de Bismuth Bulk Electrode) [54], os eletrodos de filme de Bi (BiFE, de Bismuth Film Electrode) [73], os eletrodos de pasta de carbono contendo Bi (Bi-CPE) [35] e eletrodos compósitos contendo Bi [38].

2.2.1. ***Bismuth Bulk Electrode***

Os eletrodos de Bi propriamente ditos (BiBE) são constituídos por ligas metálicas à base de Bi. Possuem propriedades semelhantes aos BiFE's e aos eletrodos compósitos e aos Bi-CPEs, porém diferem destes devido a suas características topológicas superficiais. Geralmente são utilizados após polimento superficial e apresentam estrutura superficial plana, diferente dos filmes de bismuto, os quais apresentam uma estrutura superficial bem irregular. Devido ao Bi possuir uma boa interação com o S e N, tais eletrodos tem sido modificados através da formação de camadas auto-arranjadas (self-assembled) [87].

2.2.2. **Eletrodo de Filme de Bismuto**

Os BiFE's são as modalidades de eletrodos de Bi mais utilizados, juntamente aos Bi-CPE. Existem duas modalidades principais de BiFE's: os filmes *ex situ* e os *in situ*. Existem ainda filmes de Bi produzidos a partir de nanopartículas [88] e por técnicas de *sputtering* [89].

2.2.2.1. Substratos Utilizados

A formação do filme de Bi sobre um determinado substrato tem como princípio a construção de um eletrodo quimicamente modificado, onde a superfície possui propriedades químicas e físicas diferentes do material sobre o qual foi feita a modificação. Os principais substratos utilizados para a formação dos BIFE's são eletrodos de carbono como o GCE [90], CPE [86], HOPG [91, 92], grafite de lapiseira [39] e mesmo eletrodos de carbono impresso (*screen printed*) feito a partir de tinta de carbono [93]. Outros materiais como eletrodos metálicos também têm sido utilizados, porém o carbono tem sido o principal e o qual tem demonstrado os melhores resultados em termos das qualidades do filme formado, para filmes previamente eletrodepositados [94].

2.2.2.2. Filme formado *ex situ*

A modalidade de BiFE formado *ex situ*, tem como princípio transferir as características eletródicas do Bi à superfície na qual é formado o filme. O processo mais utilizado para a formação deste filme é o método eletrolítico onde é aplicado um potencial elétrico constante sobre o eletrodo de trabalho, suficiente para reduzir íons Bi^{3+} a Bi^0 . Tais íons devem estar presentes na solução de eletrólito, em região adjacente à superfície do eletrodo de trabalho. O processo de redução dos íons Bi^{3+} irá recobrir toda a superfície do eletrodo. Desta forma, o eletrodo com filme de Bi^0 é transferido para uma solução contendo os analitos e assim utilizado para sua determinação.

Eletrodos com filme de Bi^0 previamente depositado têm sido utilizados para a determinação de metais como Co^{2+} [43-48, 95, 96,] e Ni^{2+} [45-48, 87, 97, 98], além de Cr^{3+} [49, 50, 99], Mn^{2+} [36, 37, 100], V^{4+} [101] e U^{4+} [51, 102].

2.2.2.3. Filme formado *in situ*

O filme de Bi formado *in situ* é feito através da aplicação de um potencial suficiente para provocar simultaneamente a redução de íons Bi^{3+} e dos analitos. Desta forma, o filme formado será constituído não só por Bi^0 , mas também pelos metais a serem determinados. Porém, é necessário adicionar íons Bi^{3+} à solução dos analitos, pois o filme será formado concomitantemente a pré-concentração dos metais a serem determinados. Através da varredura de potenciais são registrados os sinais de corrente referentes a redissolução dos metais reduzidos no filme de Bi sobre o eletrodo. Durante a varredura ocorre a redissolução do filme e após ser atingido um potencial suficiente para a oxidação do Bi tem-se o eletrodo novamente limpo, pronto para a realização de uma nova medida.

Através deste método tem sido realizados diversos estudos onde são desenvolvidas metodologias para a análise de metais como Pb [28-41], Cd [29-43], Zn(II) [29, 31, 39, 41], In [29, 30, 34] e Tl [29,34].

Com o intuito de diminuir os limites de detecção, alguns autores têm feito uso de métodos capazes de aumentar o transporte dos analitos até a superfície do eletrodo. Dentre estes, se destacam a utilização de aquecimento da superfície do eletrodo de trabalho através de uma corrente elétrica sobre este [103]. Em outros estudos é descrita a imersão da célula eletroquímica no interior de um campo magnético oscilante [104]. Há também relatos que descrevem a utilização de ultrassom para melhorar o transporte durante a etapa de pré-concentração.

2.3. DETECÇÃO DE METAIS PESADOS EM FLUIDOS BIOLÓGICOS

Devido a capacidade de complexação por grupos quelantes presentes em grande parte dos resíduos de aminoácidos, constituintes das proteínas, a bioacumulação e conseqüente contaminação por metais pesados é passível de ocorrer em organismo vivos, principalmente em humanos devido a ausência de um sistema especializado na excreção de metais.

A urina e suor são os principais fluidos biológicos relacionados ao processo de excreção de toxinas no organismo. Os limites de concentração de metais como Cd e Pb encontrados em pessoas saudáveis, sem histórico de contaminação são de 100 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Pb e menos de 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ para o Cd [105].

A urina se apresenta como uma amostra biológica de elevada complexidade, pois depende do metabolismo do indivíduo que a expele, de tal maneira que apresentará conteúdos variáveis das substâncias que a compõem.

Basicamente é constituída de uma solução salina contendo numerosas substâncias orgânicas, como uréia molecular, aminoácidos, proteínas e muitos outros compostos nitrogenados como creatina e creatinina [106]. Tais compostos podem exercer atividade complexante sobre metais de transição, como Cd e Pb, afetando ou mesmo mascarando a análise, por dificultar ou mesmo impossibilitar a etapa de pré-concentração.

2.3.1. Metabolismo dos Metais Pesados no Organismo

Os metais de transição desempenham diversas funções nos organismos vivos pois funcionam como co-fatores oxido-redutores de diversas reações enzimáticas, as quais não se processam sem a presença destes. Tal função é tão efetiva que cada átomo metálico é capaz de promover o consumo de um número muito grande de

moléculas reagentes. Alguns possuem diversas funções, como o Fe^{2+} , que participa de vários processos redox, porém outros metais como Zn^{2+} e Cu^{2+} participam de processos tão específicos que uma concentração em nível de traços no organismo já é suficiente para o bom funcionamento do sistema orgânico. Devido a pequena necessidade destes elementos no organismo, o processo de eliminação destes metais é muito lento e pouco efetivo. Com isso, após a ingestão de uma quantidade maior que a necessária estes elementos serão acumulados no organismo causando problemas de intoxicação devido a suas propriedades complexantes, capazes de inativar sistema enzimáticos, por possuírem alta afinidade por grupos funcionais, principalmente tióis, presentes em muitos sítios ativos.

2.3.2. Principais Técnicas Utilizadas

As concentrações de metais pesados usualmente encontradas nas amostras biológicas geralmente requerem técnicas que permitam alcançar limites de detecção muito baixos. Amostras de urina e suor, as quais estão relacionadas ao processo de excreção de toxinas apresentam um conteúdo metálico muito baixo em consequência das dificuldades do organismo de expelir tais substâncias. Valores de concentração de metais como não essenciais ao organismo como Pb, Cd e Hg se encontram na ordem de 1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [107] em pacientes sem problemas de contaminação.

Métodos espectroscópicos como a absorção atômica (AAS) e a emissão atômica (AES) têm recebido a preferência para estas determinações. Porém, estes métodos apresentam limitações, relativas à baixa sensibilidade e interferências químicas e/ou espectrais. Desta forma são utilizadas técnicas que permitem diminuir os limites de detecção como absorção atômica com fornos de grafite (ETAAS) e

plataformas de L'vov. A espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, permite alcançar limites de detecção menores, alcançando limites muito satisfatórios para a maioria dos conteúdos metálicos em amostras biológicas.

As técnicas eletroanalíticas apresentam limites de detecção da mesma ordem de grandeza (e em alguns casos favoráveis, inferior) aos alcançados pelas técnicas espectroscópicas. Dentre as técnicas voltamétricas, tem sido muito utilizada a técnica de redissolução anódica [108-115] e a redissolução potenciométrica [116-125], utilizando-se eletrodos de mercúrio, para a detecção de metais como Pb e Cd em amostras de urina e sangue. Tais técnicas apresentam a vantagem de requerer uma instrumentação bem mais simples, com menor custo operacional, além de oferecer vantagens como múltipla especificação e alta versatilidade. Associadas a um métodos de pré-concentração, ou ainda pré-concentração mais processo catalítico, é possível aumentar ainda mais a sensibilidade e alcançar limites de detecção da ordem de ultra-traços (ng L^{-1}).

Os eletrodos de filme de mercúrio (MFE) têm sido muito empregados, porém devido à crescente restrição do uso de mercúrio, este tem sido menos utilizado optando-se pela utilização de eletrodos de pasta de carbono (CPE) [126]. Os eletrodos de Bi, principalmente os BiFE's tem sido pouco utilizados para estudos em amostras reais porém existem alguns estudos onde foi feito uso deste tipo de eletrodo para a detecção de Pb e Cd em urina [41].

2.4. CONTAMINAÇÃO POR METAIS PESADOS PROVENIENTES DE COMBUSTÍVEIS AUTOMOTORES

Boa parte da contaminação por metais pesados na atmosfera é consequência da emissão destas substâncias pelos subprodutos da queima de combustíveis

automotores. Durante muito tempo fez-se uso de aditivos, especialmente de chumbo-tetraetila, um anti-detonante que era adicionado à gasolina para melhorar o desempenho do combustível produzindo uma carga formidável de Pb que era despejada na atmosfera. Atualmente a utilização de tal aditivo é proibida.

Apesar da ausência de aditivos, os combustíveis fósseis continuam a ser uma fonte de contaminação do ambiente, uma vez que naturalmente contém certa quantidade de metais. Deste modo a soma das emissões dentro de um centro urbano onde circula uma grande quantidade de veículos é passível de fornecer uma quantidade de metais pesados relativamente elevada. Tais metais permanecem em suspensão na atmosfera sobre partículas de fuligem geradas durante a combustão no motor. Estudos realizados têm demonstrado que os metais presentes no combustível se concentram em maior quantidade na fração de menor tamanho do material particulado emitido na atmosfera [127-130]. Esta fração é a que possui maior mobilidade na atmosfera e a que apresenta a maior capacidade de ser absorvida pelas vias respiratórias e atingir órgãos como pulmão [131]. Deste modo a contaminação por metais nos seres humanos, através da atmosfera, está intrinsecamente associada a emissão de metais provenientes de combustíveis, além das emissões por parte das indústrias.

2.4.1. **Combustíveis Fósseis**

Os combustíveis fósseis apresentam teores de metais bastante variáveis. Em muitos casos, por se encontrar em regiões de grande profundidade, junto a jazidas de metais, segundo a constituição químico-geológica do planeta, podem conter quantidades significativas dos mesmos, mas geralmente estão associados a processos de corrosão em tanques de abastecimento [132]. Deste modo os

combustíveis provenientes de fontes fósseis, como por exemplo provenientes de petróleo, apresentam um maior teor de matéria química inorgânica do que os provenientes de fontes vegetais, como os biocombustíveis.

Nos combustíveis fósseis a emissão de material particulado é maior devido a apresentarem em sua constituição um maior teor de material benzênico, o qual está associado a estas emissões [127, 128]. Desta maneira tais partículas serão capazes de transportar o conteúdo metálico contido no combustível através da dispersão destas sobre a atmosfera.

2.4.2. Biodiesel

O Biodiesel tem como constituição ésteres graxos, de etanol ou metanol, produzido a partir da trans-esterificação dos triglicerídeos contidos em óleos vegetais e animais. Deste modo espera-se que tal produto apresente um menor conteúdo metálico. Além disso, possui um menor teor de material benzênico e enxofre e a emissão de material particulado é extremamente reduzida quando se utiliza este combustível em alternativa ao Diesel de petróleo [129, 130]. Desta forma, a dispersão na atmosfera de qualquer conteúdo metálico, presente no biodiesel, é menos pronunciada.

2.5. TRATAMENTO DE AMOSTRAS DE FLUÍDOS COMBUSTÍVEIS ORGÂNICOS

Devido à incompatibilidade química do material graxo dos combustíveis orgânicos e o meio extremamente polar das soluções salinas de eletrólito contidas nas células eletroquímicas, faz-se necessário o uso de tratamentos das amostras

com o objetivo de se transferir os analitos para uma fase a qual possa ser adicionada à célula eletrodica.

Neste sentido existem algumas alternativas como a extração dos analitos para uma fase compatível ao método analítico ou a abertura da amostra por mineralização. Algumas alternativas são citadas abaixo.

2.5.1. Principais Técnicas Utilizadas

Existem vários métodos de tratamento de amostra utilizados para a mineralização de amostras de combustíveis dentre os quais se destacam os métodos de fazer uso de fornos de microondas [133, 134] e aparelhos que possuem sistema de microondas de focalizada [135, 136]. Outras técnicas muito usadas são a digestão ácida por ácidos oxidantes [137, 138] e a extração por ultrassom [139, 140].

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. REAGENTES E SOLUÇÕES

Soluções:

A solução de estoque de Bi^{3+} foi preparada a partir do sal $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, com concentração de 1000 mg L^{-1} . As soluções dos metais a serem analisados foram preparadas a partir da diluição de soluções padrão Aldrich na concentração de 1000 mg L^{-1} para Cd^{2+} e Pb^{2+} .

As soluções de tampão NaAc/HAc $0,1 \text{ M}$ foram feitas a partir da diluição de uma solução concentrada de HAc ($98\% \text{ m/m}$) da Merck, até atingir a concentração de $0,2 \text{ mol L}^{-1}$. Uma solução de igual concentração de NaAc foi preparada a partir do

reagente NaAc . 3H₂O da Merck, de alta pureza. Após a mistura 1:1 de ambas as soluções, o pH foi acertado para 4,5, com a adição de HAc.

3.2. EQUIPAMENTOS

Para realizar as medidas voltamétricas e amperométricas foram empregados os sistemas Potenciostato/Galvanostato μ AUTOLAB Type III da Eco-Chemie acoplado ao software GPES versão 4.9005 β . As medidas de pH foram efetuadas utilizando-se pH-metro modelo 654 acoplado a um eletrodo de vidro modelo 6.0203.100 (OE), ambos da Metrohm.

Para o tratamento das amostras foi utilizado um banho ultra-sônico Microsonic SX-20 (Eurosonics, Brasil), operando a 20 KHz.

3.3. CÉLULA ELETROQUÍMICA E ELETRODOS

Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com três eletrodos (5 mL de capacidade), confeccionada em nosso laboratório, em acrílico. Na tampa foram feitos orifícios para adaptação dos componentes da célula e de tubulação para entrada e saída de nitrogênio.

Os sistemas de eletrodos utilizados foram:

1. Eletrodo de trabalho: eletrodo comercial de Au;

Eletrodo de referência: Ag/AgCl KCl saturado;

Eletrodo Auxiliar: fio de Pt.

2. Eletrodo de trabalho: eletrodo de Au (simples) feito a partir de CD-R;

Eletrodo de referência: Ag/AgCl KCl saturado;

Eletrodo Auxiliar: fio de Pt.

3. Sistema interdigitado de três eletrodos (SITE), feito a partir de CD-R, contendo um eletrodo de Au como eletrodo de trabalho, um eletrodo de Au platinizado como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Au contendo depósito de Ag/AgCl como eletrodo de pseudo-referência (solução de eletrólito contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^-).

3.3.1. Construção de Eletrodos de Trabalho de Au a partir de CD-R

Os eletrodos de Au feitos a partir de CD-R, utilizados como eletrodos de trabalho, foram confeccionados através das seguintes etapas:

1. **Exposição da camada de Au contida no CD-R:** ao ser imergido em HNO_3 concentrado o filme plástico que protege a película de Au se desprende do CD-R deixando exposta a superfície metálica;
2. **Delimitação da área do eletrodo:** A área a ser delimitada foi impressa em impressora a laser sobre papel parafinado (contra-folha de papel de etiqueta) e o toner foi transferido a quente (120°C , durante 90 s) para a superfície de uma fatia de ouro.
3. **Inserção de um contato elétrico:** Através da colagem de uma fita metálica de cobre.

As etapas da construção do eletrodo são sumarizadas na figura 4:

Figura 4: Etapas da construção de eletrodos de Au a partir de CD-R e delimitação da área através de toner de impressora.

3.3.2. Construção do Sistema Integrado de três eletrodos de Au a partir de CD-R

Os eletrodos de Au feitos a partir de CD-R, foram confeccionados através das seguintes etapas:

4. **Exposição da camada de Au contida no CD-R:** semelhante ao anterior;
5. **Delimitação da geometria dos eletrodos a partir de toner de impressora:** semelhante ao anterior;
6. **Corrosão das áreas de Au não utilizadas:** através de uma solução oxidante de I_2/I^- ;
7. **Retirada do toner da superfície ativa dos eletrodos de Au:** através de um cotonete embebido em acetonitrila;
8. **Inserção de um contato elétrico:** Através de um plug de conexão elétrica com três saídas

As etapas da construção do eletrodo são sumarizadas na figura 5:

Figura 5: Etapas da construção de eletrodos de Au a partir de CD-R e delimitação da área através de toner de impressora.

3.4. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.4.1. Limpeza dos Eletrodos de Au

Foram realizados 10 ciclos de $-0,2$ a $1,6$ V a uma velocidade de $0,2 \text{ V s}^{-1}$, através do método de voltametria cíclica, antes da utilização dos eletrodos de Au.

3.4.2. Preparação do Eletrodo de pseudo-referência

A preparação dos eletrodos de pseudo-referência foi feita através da aplicação de um potencial de $-0,5$ V durante 900 s, em uma solução de NH_4OH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ M}$ de Ag^+ . Tal processo resultou em um depósito uniforme de Ag sobre a superfície do eletrodo de Au, recobrando sua superfície completamente com um filme de prata metálica. Uma vez recoberto com prata, o conjunto foi imerso em uma solução de HCl, sendo então aplicado o potencial de $0,5$ V durante 300 s.

Nestas condições, a prata superficial é oxidada e é formado um filme de AgCl, produto da reação de Ag^+ oxidada, com os íons cloreto, presentes na solução. Na

figura 6 é apresentada uma imagem do eletrodo de pseudo-referência com um aumento de 100x.

Figura 6: Fotografia do eletrodo de pseudo-referência com um aumento de 100x. (A) eletrodo de Au, (B) eletrodo de Au com depósito de Ag/AgCl.

3.4.3. Platinização do Eletrodo auxiliar

Para a platinização do eletrodo de Au utilizado como eletrodo auxiliar, o arranjo foi imerso em uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de PtCl_4^{2-} . Foi aplicado um potencial de $-0,3 \text{ V}$ durante 900 s. Na figura 7 é apresentada uma imagem do eletrodo auxiliar, antes e após o depósito de Pt com um aumento de 100x.

Figura 7: Fotografia do eletrodo auxiliar, antes (A) e após (B) o depósito de Pt com um aumento de 100x.

Na figura 7 a fotografia do eletrodo de Au antes da platinização apresenta uma coloração em “arco-íris” devido a morfologia da superfície do CD-R, a qual apresenta sulcos nanométricos, em forma de raias as quais no CD-R tem a função de guiar o laser. O efeito ótico se deve a tais raias funcionar como uma rede de difração, espalhando a luz que incide sobre a superfície do eletrodo. Tal fenômeno não é observado na superfície platinizada, indicando que a superfície de Au, que estava exposta, foi totalmente recoberta.

3.4.4. Realização das Medidas de Voltametria de Onda-Quadrada com pré-concentração e redissolução anódica

As medidas de voltametria de redissolução anódica foram realizadas sequencialmente a pré-concentração e formação do filme de Bi. A realização das medidas foi feita através da varredura de -1,0 à 0,5 V sob diferentes velocidades, conforme os parâmetros envolvidos no processo de varredura de onda quadrada.

3.4.5. Tratamento das Amostras de Óleo Combustível

Para a análise de óleo Diesel e Biodiesel foi realizado um tratamento em pequenas porções de amostras, com o objetivo de se extrair os metais do meio orgânico constituinte das mesmas, os quais são completamente incompatíveis com as soluções de eletrólito utilizadas nas análises eletroquímicas.

Para isso foi adotado procedimento similar ao desenvolvido por Muñoz et al. [63], ao qual uma porção de 20 mg de amostra é inserida em um tubo de polietileno contendo 1 mL de uma solução oxidante-extratora de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCl}$ 1:1 concentrada. O

tubo contendo a amostra mais a solução oxidante-extratora é submetido ao um banho de ultra-som durante 30 minutos.

Após isso, a mistura foi neutralizada com NaOH 5 mol L⁻¹ até pH ~ 7. Tal solução é adicionada a célula eletroquímica contendo tampão acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,5 na proporção de 1:10, para então ser realizada a análise, como será descrito com maiores detalhes a seguir.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. AVALIAÇÃO DO SISTEMA INTEGRADO DE TRÊS ELETRODOS

4.1.1. Caracterização do sistema Au/Au³⁺

O desempenho do eletrodo de trabalho de Au presente no sistema integrado de três eletrodos foi testado e comparado a um eletrodo de Au comercial, de modo que foram obtidos resultados semelhantes, conforme a figura 8.

Figura 8: Voltamograma Cíclico realizado em solução de H₂SO₄ 0,2 mol L⁻¹. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$. Medida realizada utilizando como eletrodo de trabalho um eletrodo feito a partir de CD-R. Eletrodo de trabalho: (A) CDtrodo de Au, (B) eletrodo comercial de Au.

Na figura 8 são observados os voltamogramas típicos do sistema Au/Au^{3+} realizado em meio ácido de H_2SO_4 . São observados picos de oxidação entre os potenciais de 1,2 a 1,5 V, relativos ao processo de oxidação de $\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$. Em potenciais mais altos que 1,5 V ocorre um aumento exponencial da corrente de oxidação devido ao processo de oxidação do solvente ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$) que só é interrompido após inverter o sentido da varredura dos potenciais. Após a inversão no sentido da varredura é possível observar na figura acima um pico de redução bem definido em um valor de potencial por volta de 0,9 V. Trata do processo de redução dos íons Au^{3+} gerados no processo anterior conforme a reação: $\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$. Em valores de potencial por volta de 0 a -0,2 V ocorre o aparecimento de um sinal de corrente catódico, correspondente ao processo de redução do oxigênio presente na solução de eletrólito. Ainda cabe salientar que a diferenças das correntes registradas são produzidas pelas diferenças nas áreas de ambos os eletrodos.

4.1.2. Caracterização do sistema de pseudo-referência

Para o monitoramento dos potenciais aplicados ao eletrodo de trabalho foi construído o sistema de pseudo-referência.

A substituição do eletrodo de referência normal pelo de pseudo-referência é necessária, uma vez que este deve apresentar tamanho reduzido, similar ao dos demais sensores. Com relação a seu desempenho, é desejável que seja semelhante ao primeiro. De acordo com a equação de Nernst, é esperado um deslocamento de potencial para todos os processos eletroquímicos, devido à diferença nas concentrações de Cl^- entre o sistema convencional, contendo KCl saturado e a pseudo-referência,

sem adição de KCl. A comparação dos sinais obtidos utilizando-se ambos os sistemas de referência é mostrada na figura 9.

Figura 9: Voltametria Cíclica em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando como eletrodo de referência um eletrodo de Ag/AgCl em KCl saturado (-) e utilizando o sistema de pseudo-referência (-----). $v = 0,2 \text{ V s}^{-1}$.

Através da figura 9 é possível observar uma diferença cerca de $0,3 \text{ V}$ entre os voltamogramas obtidos utilizando o sistema de referência normal (KCl saturado) e o eletrodo de pseudo-referência ($[\text{Cl}^-] = 1,33 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, proveniente da dissociação do AgCl, $K_{ps} = 1,77 \times 10^{-10}$). Como esperado, o deslocamento de potenciais em consequência das diferenças nas concentrações de íons Cl^- ocorreu numa ordem de grandeza prevista, segundo cálculos realizados pela equação de Nernst, conforme a reação eletroquímica em equilíbrio que ocorre sobre o eletrodo de referência ($\text{AgCl} + e^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$).

A concentração de íons Cl^- na célula onde foi utilizado o sistema de pseudo-referência é consequência da solubilidade do sal AgCl no eletrólito e será tão intensa quanto menor for a concentração de cloreto adicionado ao eletrólito. Desta forma, para minimizar tanto a solubilidade do filme de AgCl depositado sobre ouro como também para diminuir significativamente as diferenças de potencial (comparativamente aos eletrodos convencionais), optou-se por adotar como

eletrólito de trabalho soluções contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de Cl^- , o que gera diferenças da ordem de $0,02 \text{ V}$, frente a resultados obtidos com um eletrodo de referência de Ag/AgCl com KCl saturado.

4.1.3. Estudo da ação de haletos sobre eletrodos de Au

A presença de íons haletos em um meio onde ocorre uma reação de oxidação na superfície metálica poderá ter um efeito indesejável conforme o sistema utilizado. Isto porque os íons haletos são bons complexantes metálicos e poderão exercer uma ação catalítica sobre reações de oxidação metálica. Tal efeito se deve ao fato de que considerando uma reação do tipo:

e

$$E_1 = E^0 + (0,059 / n) \log [\text{Me}^{n+}] \quad (4.1)$$

e tendo que:

$$K_{\text{st}} = [\text{MeX}_{n+1}] / [\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{X}^-]^{(n+1)} \quad (4.2)$$

Considerando ainda:

$$E_2 = E^0 + (0,059 / n) \log [\text{MeX}_{n+1}] / [\text{X}^-]^{(n+1)} \quad (4.3)$$

$$\text{E devido a } [\text{MeX}_{n+1}] = K_{\text{st}} \cdot [\text{Me}^{n+}] \cdot [\text{X}^-]^{(n+1)}$$

de 4.2 temos que:

$$E_2 = E^0 + (0,059 / n) (\log [\text{Me}^{n+}] + \log K_{\text{st}}) \quad (4.4)$$

$$E_2 = E_2' + (0,059 / n) \log K_{\text{st}} \quad (4.5)$$

Deste modo o complexante exerce um efeito catalítico frente a reação de oxidação do metal o qual será mais intenso quanto maior for a constante de estabilidade do complexo formado entre o metal e o complexante.

Geralmente, a força de um complexante depende da estrutura formada do complexo entre o metal e o complexante. Tal complexo surge através da formação de ligações de coordenação entre metal e os complexantes, deste modo a força do complexo depende da força destas ligações. A força de tais ligações depende da interação dos elétrons doados pela molécula do ligante e do átomo do metal. De acordo com a teoria de ácidos e bases duros e moles, um complexo é tanto mais estável quanto mais se aproximam as *durezas* do metal (ácido de Lewis) e do ligante (base de Lewis). Em resumo o conceito de dureza diz que átomos ou moléculas mais *duras* possuem menor tamanho e maior carga de modo que sua densidade de carga é maior, assim estão menos polarizados e conseqüentemente terão tendência a fazer ligação com moléculas ou átomos de semelhante densidade de carga, a fim de diminuí-la ao máximo, ocasionando um aumento de entropia pela dispersão da carga acumulada.

Devido aos eletrodos do sistema integrado possuírem poucos nanômetros de espessura, (50 a 100 nm de espessura, o que corresponde algumas centenas de camadas de átomos) a oxidação de sua superfície pode provocar a dissolução do eletrodo. Deste modo, a aplicação de potenciais (positivos) elevados a eletrodos de Au pode ser danosa à sua integridade. A velocidade de dissolução de eletrodos de ouro também cresce com o aumento da concentração dos ligantes e com a estabilidade do complexo formado.

4.1.3.1. Efeito do Cloreto

O íon Cl^- , (assim como os demais haletos) possui um tamanho e densidade de carga que o possibilita formar complexos estáveis com quase todos os metais de transição, de maneira que o com o Au não é diferente.

A fim de avaliar o efeito corrosivo do íon Cl^- sobre eletrodos de Au foram realizados experimentos de voltametria cíclica em soluções de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$, sob diferentes concentrações deste íon. Tal experimento foi realizado utilizando um eletrodo de trabalho de Au feito a partir de CD-R e como eletrodo auxiliar um fio de platina, além do sistema de referencia de Ag/AgCl KCl_{sat} . Os resultados são vistos na figura 10.

Figura 10: Voltametria Cíclica em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de KCl. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Na figura 10 é observado o aparecimento de picos anódicos referentes a oxidação do Au, presente na superfície do eletrodo, em potenciais menores do que aqueles obtidos através de medidas realizadas na ausência de íons Cl^- . Isto se deve ao efeito complexante do íon Cl^- que antecipa a oxidação do Au, de acordo com as razões expostas no item anterior. Em torno de $0,8 \text{ V}$ ocorre um novo sinal catódico

que aumenta de intensidade à medida que se aumenta a concentração de Cl^- . Tal sinal é se trata da redução do complexo de AuCl_4^- , que ocorre em um valor mais catódico do que a redução do Au^{3+} não complexado, que ocorre em 0,9 V. É visto também que para concentrações maiores de Cl^- ocorrem maiores correntes de oxidação do Au, devido a um aumento da taxa de complexação dos íons Au^{3+} oxidados, deslocando a reação de oxidação do sentido do consumo do metal da superfície do eletrodo. Isto faz com que sejam gerados mais elétrons por unidade de tempo. Note que a onda de redução é sempre igual, ou seja, boa parte do ouro oxidado na presença de cloreto é dissolvido e difunde para a solução.

Após a realização de sucessivos ciclos é observado um aumento das correntes de oxidação do Au, conforme é visto na figura 11.

Figura 11: Voltametria Cíclica em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Como é visto na figura 5 após a realização de cada ciclo voltamétrico ocorre um ligeiro aumento da intensidade das correntes de oxidação do Au, consequência do aumento da área específica do eletrodo, a qual possui relação linear com as correntes obtidas.

Em outras palavras, tal fenômeno ocorre devido a maior efetividade da oxidação do material da superfície do eletrodo na presença de um íon complexante, como o Cl^- , de modo que se aumenta a rugosidade desta superfície e sua área específica. A medida que são realizados mais ciclos ocorre uma atenuação do aumento das correntes até um ponto onde este aumento cessa e ocorre uma diminuição até o ponto onde o eletrodo se dissolve completamente.

Tal fenômeno descrito é essencialmente danoso para o bom funcionamento do sistema interdigitado de três eletrodos. Isto porque foi essencialmente idealizado e construído para aplicações onde ao eletrodo de trabalho são aplicados potenciais negativos nas etapas de pré-concentração por eletrólise, o que ocasiona a geração de reações no eletrodo auxiliar que se processam em potenciais positivos. Na presença de Cl^- a reação de oxidação complementar a célula eletrolítica seria a oxidação deste haleto, porém, como a reação que se processa é basicamente aquela de menor potencial e devido à oxidação da superfície do Au no eletrodo, catalisada pela presença do Cl^- , ocorre em potencial mais baixo, será esta a reação de oxidação que completará a célula. Desta forma, durante o experimento ocorrerá a perda de material do eletrodo auxiliar para a solução, até o ponto onde este será completamente dissolvido.

Uma alternativa a este fenômeno foi a platinização do eletrodo auxiliar, conforme descrito no item 3.4.3. Isto foi feito com o objetivo de proteger a superfície do eletrodo auxiliar, pois eletrodos de Pt possuem uma cinética de corrosão por haletos muito lenta, em potenciais menores que o da descarga do eletrólito. Com base nesta premissa foram realizados experimentos com as mesmas condições das figuras 10 e 11, porém utilizando como eletrodo de trabalho o eletrodos de Au feitos a partir de CD-R platinizados superficialmente. Tais resultados são apresentados na figura 12.

Figura 12: Voltametria Cíclica em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de KCl. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

A figura 12 indica que não ocorrem efeitos catalíticos sobre a oxidação da superfície do eletrodo de Au platinizado, devido a proteção da camada de Pt. Como ficou demonstrado na figura acima tal eletrodo apresenta o mesmo perfil voltamétrico de um eletrodo de Pt, porém devido a distribuição rugosa da platina depositada apresenta maior área o que explica o aumento significativo da ordem de grandeza das correntes registradas.

Foram também realizados vários ciclos a fim de se avaliar o quanto seria resistente a camada protetora de Pt. Os resultados são apresentados na figura 13.

Figura 13: Voltametria Cíclica em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Como é visto na figura 13, mesmo após diversos ciclos não ocorre variação no perfil dos voltamogramas obtidos, para o mesmo eletrodo de Au platinizado, indicando que a proteção é efetiva e não ocorre variação de área deste eletrodo durante as medidas sucessivas. Desta forma tal metodologia foi adotada para a confecção do eletrodo auxiliar, constituinte do sistema interdigitado de três eletrodos.

4.1.3.2. Efeito de íons Brometo

Assim como o Cl^- , o íon Br^- apresenta propriedade complexantes aos metais de transição. Devido a possuir maior raio iônico apresenta menor densidade carga e com isso segundo a teoria dos ácidos e bases duros e moles, possui maior restrição quanto a formar complexos com íons metálicos de maior tamanho do que aqueles que seriam ideais para se ligarem ao Cl^- .

Devido ao fato de o átomo de Au possuir tamanho relativamente grande comparado com os demais metais de transição, então é de se esperar que o efeito complexante do Br^- , frente à este eletrodo seja mais efetivo em comparação ao que ocorre com o Cl^- .

Desta forma, foram realizados voltamogramas cíclicos em soluções de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de Br^- , utilizando um eletrodo de Au feito a partir de CD-R como eletrodo de trabalho, um fio de Pt como eletrodo de auxiliar, e como referencia foi utilizado um eletrodo convencional de $\text{Ag/AgCl KCl}_{\text{sat}}$. Os resultados são apresentados na figura 14.

Figura 14: Voltametria Cíclica em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de KBr. $v = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Na figura 14 fica evidenciado que o efeito complexante do íon Br^- é muito mais efetivo favorecendo a oxidação do Au do eletrodo. Tal efeito é de fato tão mais intenso para o íon Br^- pois apresenta maiores intensidades de correntes de corrosão do que o Cl^- mesmo para concentrações menores do íon.

Isto ocorre pois a constante para formação do complexo AuCl_4^- é de $1,0 \times 10^{39}$ (onde $\log K_{\text{st}} = 39,2$), enquanto que para o AuBr_4^- é de $1,1 \times 10^{46}$ (onde $\log K_{\text{st}} = 46,1$) [141]. Isto justifica a maior efetividade da corrosão da superfície do eletrodo de Au pelo íon Br^- .

Para avaliar o efeito provocado pela presença de íons brometo, varreduras sucessivas foram realizadas com um mesmo eletrodo construído a partir de CD-R. Os resultados são vistos na figura 15.

Figura 15: Voltametria Cíclica em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de KBr . $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Através da figura 15 é possível observar que o efeito corrosivo do íon Br^- é bem mais intenso que o Cl^- . Já no primeiro ciclo ocorre uma distorção significativa do perfil voltamétrico quando tal varredura é realizada em presença de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de íons Br^- . Após o décimo ciclo o eletrodo, praticamente já desapareceu, de maneira que o décimo voltamograma apresenta área tão pequena que é quase imperceptível.

Desta forma, semelhante ao que foi feito para o Cl^- , foram realizados experimentos nas mesmas condições que acima, porém utilizando como eletrodo de trabalho um eletrodo de CD-R platinizado. Os resultados são vistos na figura 16.

Figura 16: Voltametria Cíclica em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de KBr. $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Através da figura 16 é possível observar que não ocorre nenhum processo de corrosão da superfície do eletrodo, por consequência da proteção da camada de Pt de maneira que esta também é resistente ao efeito do Br^- . A realização de vários ciclos foi testada e os resultados são apresentados na figura 17.

Figura 17: Voltametria Cíclica em solução de H_2SO_4 $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações de KBr. $\nu = 0,02 \text{ V s}^{-1}$.

Como é visto na figura 17 é possível ver que após sucessivos ciclos, mesmo a concentração altamente corrosível para uma superfície de Au não ocorre variação no

perfil dos voltamogramas. Desta forma é possível concluir que a camada de Pt é estável após a realização de sucessivas medidas.

4.2. ESTUDO DO SISTEMA DE ELETRODEPOSIÇÃO DE Bi SOBRE ELETRODOS DE Au

A fim de se avaliar o desempenho dos sinais de redissolução do Bi sobre os eletrodos de Au, foram realizados experimentos de pré-concentração para a formação dos filmes de Bi e posterior redissolução através da técnica de voltametria de onda quadrada. Tal estudo teve a finalidade de esclarecer as propriedades eletroquímicas do filme formado. Este estudo é fundamental para o desenvolvimento de um método onde em cada medida será realizada a formação e a seguir a redissolução do filme de Bi ao longo de cada registro voltamétrico. Para isso é necessário o conhecimento das condições necessárias para reproduzir a mesmas características da superfície do eletrodo antes de cada registro para possibilitar a reprodutibilidade dos sinais obtidos. Estas condições correspondem aos potenciais necessários para remoção total do filme de Bi do eletrodo para que na próxima medição não ocorram variações de área nem mesmo das propriedades químicas da superfície do sensor.

Os sinais de redissolução apresentaram-se sob a forma de três tipos de depósitos [142], de maneira que a concentração de cada um destes na superfície dos eletrodos de Au é proporcional às intensidades das correntes de redissolução.

Segundo a literatura, a proporção de cada um destes tipos de depósitos varia de acordo com os parâmetros envolvidos na formação do filme de Bi [142]. Tais parâmetros foram estudados separadamente e enumerados abaixo.

4.2.1. Efeito do tempo de pré-concentração

O tempo de pré-concentração é um parâmetro importante no sentido de que a espessura do filme é proporcional a esta grandeza. Devido ao fato de o Bi ser um semi-metal tempos de pré-concentração muito elevados poderão comprometer as propriedades elétricas da superfície do eletrodo. A figura 18 apresenta os sinais das correntes de redissolução do filme de Bi formados em diferentes tempos de pré-concentração.

Figura 18: Voltametria de Onda Quadrada em solução contendo $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Demais condições $E_{pc} = -0,7 \text{ V}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 25 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$.

De acordo com estudos anteriores [142], os voltamogramas da figura 18 apresentam três sinais de correntes de redissolução relativos a três possíveis tipos de depósitos de Bi formados (ver voltamograma de depósito a 60 s). Para tempos de pré-concentração maiores ocorre um aumento na intensidade de tais sinais de corrente. O primeiro pico está relacionado a um depósito de Bi formado sobre partículas de Bi eletrodepositadas primeiro, pois se trata da camada mais exposta a superfície do filme e teoricamente possui menor energia de ligação. Com isso tal

espécie de depósito possuirá menor potencial de oxidação, pois ambas as grandezas são proporcionais. Tal tipo de depósito é favorecido a tempos maiores de formação do filme, pois após a saturação da superfície ocorre o recobrimento total do eletrodo sob a forma de uma monocamada. Com isso os demais átomos que atingirem a superfície do eletrodo irão se reduzir sobre as camadas de Bi pré-depositadas anteriormente.

O segundo processo de redissolução é caracterizado como a oxidação do depósito de Bi formado diretamente sobre a superfície do eletrodo de Au. É possível observar na figura 18 que tal pico apresenta uma variação em seu potencial de redissolução, porém mantém uma intensidade de corrente de valor constante. Isto se deve ao fato de que tal corrente está associada a carga necessária para a formação de uma monocamada pois após a sua formação não ocorre mais depósito desta natureza, o que evidencia ainda mais a sua identificação. O deslocamento de potencial para tempos mais elevados deve-se a velocidade de varredura. Para tempos mais elevados a redissolução da camada adjacente mais próxima da superfície levará mais tempo devido a maior quantidade de material necessário para ser re-oxidado deste modo ao termino deste processo já foi atingido um maior potencial no momento do inicio da redissolução da camada de Bi adjacente a superfície do eletrodo de Au, devido ao aumento do potencial constante com o tempo.

O terceiro pico trata-se da re-oxidação de um depósito formado a regime de sub-potencial. Este depósito é visto apenas nos voltamogramas onde o filme de Bi foi formado em um curto intervalo de tempo. Tal depósito tem como características a formação de uma camada de poucos átomos reduzidos a uma valência que não chega a zero e desta forma possui carga positiva, que pode agir na formação de

óxidos. Para tempos maiores tal processo não é observado devido a maior polarização negativa do eletrodo [142].

4.2.2. Efeito da Concentração de Bi^{3+}

A concentração do metal em solução é uma variável importante do processo de formação do filme de Bi, devido ao fato de que se realizada a um potencial que garanta um processo controlado pelo transporte, o controle difusional será controlado pela demanda de átomos vindos do seio da solução para serem incorporados à superfície do eletrodo.

Com base nisto foram registrados voltamogramas de onda quadrada da redissolução de filmes de Bi formados, utilizando diferentes concentrações de Bi^{3+} adicionado à solução de eletrólito. Tais resultados são apresentados na figura 19.

Figura 19: Voltametria de Onda Quadrada de uma solução de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Demais condições: $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $E_{pc} = -0,7 \text{ V}$; $f = 25 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 25 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$.

Assim como na figura anterior, na figura 19 é possível observar diferentes processos de redissolução do filme formado. Para concentrações menores de Bi^{3+} o principal processo observado é aquele caracterizado como a eletrodeposição direta

de Bi sobre a superfície do eletrodo de Au. Isto se deve ao fato de que a quantidade de íons Bi^{3+} que chega por unidade de tempo a superfície do eletrodo é baixa, pois a concentração deste íon na solução é pequena. Com isso formam-se poucas áreas de bismuto por unidade de tempo, as quais irão proporcionar menor probabilidade de depósito de Bi sobre Bi. Ao ser aumentada a concentração de Bi^{3+} , ocorre um aumento gradativo do sinal de corrente relacionado ao processo de eletrodeposição de Bi sobre Bi, que por sua vez já estava depositado sobre a superfície de Au, identificado como o sinal de menor potencial de reoxidação.

Isto se deve ao fato de que a quantidade de íons bismuto que alcançam a superfície do eletrodo é pequena, de forma que a grande parcela de íons que encontra o eletrodo vai ser reduzida na superfície do ouro, ao contrário do que ocorre para depósitos realizados na presença de concentrações mais elevadas de bismuto, onde a superfície de ouro é rapidamente recoberta pelo metal e a deposição de bismuto sobre bismuto é que passa a predominar. Através da figura 19 é observado que para uma baixa concentração de Bi^{3+} , a re-oxidação começa em -0,20 V, porém a corrente máxima aparece em -0,03 V. Já para a condição de maior concentração de Bi^{3+} , o máximo de corrente aparece em 0,08 V, o que indica que os filmes mais espessos são oxidados mais facilmente. A explicação apresentada na literatura para tal fenômeno é o fato de que os depósitos de Bi formam estruturas dendríticas, apresentando maior área e com isso maior densidade de corrente fluirá sobre a superfície facilitando a transferência eletrônica [93].

O sinal de corrente relativo ao processo de redissolução do depósito formado a regime de sub-potencial praticamente não ocorreu porque tais registros foram realizados em condições de tempo para formação do filme de Bi onde este processo é desfavorecido.

4.2.3. Efeito do Potencial de pré-concentração

Assim como os demais parâmetros citados acima, o potencial de pré-concentração é um fator importante para a formação do filme de Bi. Isto se deve ao fato de o potencial de pré-concentração ser a grandeza determinante para uma reação ocorrer ou não sobre a superfície do eletrodo.

Além do mais, tal grandeza influencia também as condições de formação do filme de Bi, pois em determinado potencial o processo pode ser controlado pela cinética da reação ou pelo transporte de material do seio da solução ao eletrodo quando se usa um potencial onde a velocidade de transferência eletrônica é máxima.

Desta forma, este parâmetro foi estudado através do registro de voltamogramas de redissolução de filmes de Bi formados sob diferentes potenciais de redução. Estes resultados são vistos na figura 20.

Figura 20: Voltametria de Onda Quadrada de uma solução de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Demais condições: $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $E_{pc} = -0,7 \text{ V}$; $f = 25 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 25 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$.

Através da figura 20 são observadas características interessantes para cada faixa de potenciais de formação dos filmes de Bi.

Para potenciais menores são favorecidos os processos de deposição a regime de sub-potencial, isto é consequência da natureza deste processo propriamente dito, pois ocorre através da aplicação de potenciais menores do que aqueles requeridos para a transferência total de carga, de forma a deixar o íon metálico completamente reduzido [142].

Para valores intermediários observa-se o sinal relativo a deposição direta de Bi sobre a superfície de Au. Para valores maiores de potencial observa-se a formação de depósito de Bi sobre partículas deste elemento depositadas sobre o Au. A ordem de grandeza das correntes para o processo de deposição de Bi sobre Au apresenta-se igual mesmo quando não ocorre a formação do depósito de Bi sobre Bi. Isto pode ser explicado ao se considerar que o seu limite máximo é a saturação da superfície de Au exposta no eletrodo.

O depósito relativo à deposição de Bi sobre partículas deste elemento eletrodepositadas anteriormente é visto como sendo formado por um processo tridimensional, de tal maneira que ao serem utilizadas condições que o favoreça como um alto potencial de formação do filme por um intervalo de tempo longo, tal superfície irá apresentar uma área extremamente grande, devido ao seu formato irregular. Porém nestas condições o depósito possui pouca estabilidade mecânica, pois apresenta estrutura dendrítica e pouca densidade, o que possibilitará a queda de material depositado do eletrodo mesmo antes da realização das varreduras de redissolução anódica.

4.3. ESTUDO DOS SINAIS DE REDISSOLUÇÃO DE Pb E Cd SOBRE O FILME DE BI FORMADO *in situ*

No item anterior são descritos experimentos de formação de filmes de Bi analisados através dos sinais de redissolução anódica sem a presença de analitos. Isto foi feito a fim de se conhecer algumas propriedades deste filme relacionadas a sua formação e sua estabilidade eletródica sobre a superfície de eletrodos de Au.

Uma vez estabelecidas as condições de deposição de Bi sobre ouro, a etapa seguinte envolveu a realização de experimentos onde os filmes de Bi foram formados conjuntamente a certas quantidades constantes de Cd e Pb com objetivo de avaliar quais são as melhores condições onde os sinais de redissolução destes metais são maximizados. Para isso foram estudados os parâmetros relativos a pré-concentração destes sobre o filme de Bi formado conjuntamente a tais analitos, os parâmetros relativos a técnica de voltametria de onda quadrada utilizada como método voltamétrico para realização da redissolução anódica e a construção de curvas analíticas de sinais de corrente de redissolução dos metais Cd e Pb versus suas concentrações para uma mesma concentração de Bi^{3+} selecionada para diferentes faixas de concentrações destes metais.

4.3.1. Parâmetros da pré-concentração

4.3.1.1. Efeito do Tempo de pré-concentração

Foram registrados voltamogramas de onda quadrada da redissolução de filmes de Bi formados sob diferentes intervalos de tempo simultaneamente a pré-concentração de Cd. Os resultados são apresentados na figura 21.

Figura 21: Voltametria de Onda Quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Estudo do potencial de pré-concentração. Demais condições: $E_{pc} = -0,7 \text{ V}$, $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 25 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd versus tempo de pré-concentração.

Como pode ser visto na figura 21, ocorreu um aumento do sinal de corrente de redissolução de Cd pré-concentrado sobre o filme de Bi formado in situ. Conforme a curva de corrente de redissolução de Cd versus tempo de pré-concentração, tal aumento ocorreu a uma taxa mais elevada para tempo de até 180 s. Para maiores tempos o aumento de corrente ainda ocorre, porém a uma taxa bem menor, o que indica que não é necessária a utilização de tempos de pré-concentração maiores que 180 s, pois o ganho em sinal é pequeno, comparado ao tempo gasto na análise.

Tal efeito do tempo sobre os sinais de redissolução de Pb pré-concentrado simultaneamente à formação do filme de Bi também foi estudado. Os resultados são mostrados na figura 22.

Figura 22: Voltametria de Onda em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Estudo do Potencial de pré-concentração. Demais condições: $E_{pc} = -0,7 \text{ V}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 25 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Pb versus tempo de pré-concentração.

Através da figura 22 é possível observar que ocorre um aumento na corrente de redissolução de Pb para tempos de pré-concentração maiores. Isto indica que para se conseguir maior sensibilidade, é necessária a utilização de tempos de pré-concentração maiores.

4.3.1.2. Efeito da Concentração de Bi^{3+}

O efeito da concentração de Bi^{3+} sobre os sinais de redissolução para o Cd foi estudado através da formação de filmes de Bi sob diferentes concentrações deste elemento. Os resultados são mostrados na figura 23.

Figura 23: Voltametria de Onda Quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Estudo da Concentração de Bi^{3+} . Demais condições: $E_{pc} = -0,7 \text{ V}$, $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 25 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd versus concentração de Bi^{3+} .

Por meio da figura 23 é possível observar que ocorre um aumento do sinal de redissolução de Cd quando são realizadas pré-concentrações com maiores concentrações de Bi. Porém tal efeito se processa até certo limite de concentração ($\sim 5 \times 10^{-4}$). A partir desta concentração não ocorre mais aumento significativo do sinal de Cd.

Tal estudo também foi realizado para o Pb e os resultados são apresentados na figura 24.

Figura 24: Voltametria de Onda Quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Estudo da Concentração de Bi^{3+} . Demais condições: $E_{pc} = -0,7 \text{ V}$, $f = 25 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 25 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Pb versus concentração de Bi^{3+} .

A figura 24 demonstra que ocorre um aumento linear do sinal correspondente ao chumbo quando a concentração de Bi^{3+} é variada entre 1×10^{-4} e $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Para concentrações maiores (7×10^{-4} a $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+}) ocorre um decréscimo de sinal, ao contrário do que foi observado na análise de Cd^{2+} . Estes resultados sugerem que para concentrações maiores de Bi^{3+} devem ocorrer processos diferentes aos observados no caso da análise de cádmio. Uma possibilidade é a incorporação de Pb ao filme de Bi, ficando o Pb^{2+} ocluído no interior do filme. Tal processo explicaria a diminuição do sinal de redissolução do Pb, onde somente seria registrada a corrente de redissolução do metal depositado na superfície do filme, devido ao Bi ser oxidado posteriormente ao Pb.

4.3.1.3. Efeito do Potencial de Pré-Concentração

O efeito do potencial de pré-concentração para o Cd foi avaliado em uma faixa de potenciais desde valores abaixo ao necessário para sua redução até valores acima desta. Isto foi feito a fim de se avaliar o efeito do filme de Bi sobre a pré-concentração deste metal. Os resultados são apresentados na figura 25.

Figura 25: Voltametria de Onda Quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Estudo do Potencial de pré-

concentração. Demais condições: tpc = 180 s, f = 25 Hz, amp = 25 mV e sp = 5 mV. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd versus potencial de pré-concentração.

Através da figura 25 é possível observar que para potenciais menores a pré-concentração de Cd não é tão efetiva, ocorrendo apenas devido a um curto intervalo de tempo onde no início da varredura, pois esta parte de um valor bem negativo. Para potenciais maiores do que o potencial de pico de Cd ocorre um salto na curva de corrente de Cd versus potencial de pré-concentração, indicando que é necessário um valor de potencial bastante negativo para a pré-concentração deste metal.

Tal estudo também foi realizado para o Pb e os resultados são apresentados nas figuras 26 e 27.

Figura 26: Voltametria de Onda Quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Estudo do Potencial de pré-concentração. Demais condições: tpc = 180 s, f = 25 Hz, amp = 25 mV e sp = 5 mV. (A) Voltamogramas de 0 a -0,6 V aplicado para pré-concentração (B) Voltamogramas de -0,7 a -1,0 V aplicado para pré-concentração.

Através da figura 26 é observado um aumento do sinal de redissolução de Pb para potenciais maiores que o seu potencial de pico, porém a partir de valores de potencial maiores que -0,7 V ocorre uma perda significativa de seu sinal. Uma explicação para tal comportamento é que em potenciais mais elevado ainda ocorre a geração de H_2 sobre o eletrodo, devido à acidez do meio (pH 4,5). A geração de bolhas de gás junto à superfície do eletrodo diminui a sua área efetiva e conseqüentemente o sinal tende a diminuir.

Figura 27: Curva de corrente de pico versus potencial de pré-concentração. Resultados obtidos da figura anterior.

Na figura 27 é observado que o ponto máximo da curva de corrente de Pb versus potencial de pré-concentração é o valor de -0,7 V e desta forma este é o valor ideal de potencial para ser realizada a pré-concentração deste metal sobre o filme de Bi, formado simultaneamente, nas condições de trabalho adotadas (pH 4,5, tampão acetato/ácido acético).

4.3.2. Parâmetros da varredura

4.3.1.1. Efeito da Amplitude de Pulso

A amplitude de pulso é um parâmetro importante no processo de varredura e registro dos sinais, pois está relacionado à reversibilidade do sistema. Durante o processo de varredura são registrados sinais de oxidação e redução. Tais sinais são obtidos através da oscilação do módulo da amplitude no sentido anódico e catódico, com isso, para uma amplitude maior é possível promover as reações de oxidação e redução em condições mais efetivas e conseqüentemente registrar maiores correntes.

Desta forma, foi estudado o efeito da amplitude de pulso sobre os sinais de redissolução dos metais Cd e Pb pré-concentrados conjuntamente sobre o filme de Bi, que foi formado simultaneamente. Isto foi feito através do registros de voltamogramas de onda quadrada para soluções contendo Cd e Pb pré-concentrados sobre o filme de Bi. As condições de pré-concentração utilizadas foram aquelas que apresentavam maiores sinais para ambos os metais. Os resultados são apresentados na figura 28.

Figura 28: Voltametria de Onda Quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Demais condições: $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $f = 25 \text{ Hz}$ e $sp = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd e Pb versus amplitude de pulso.

Através da figura 28 é possível observar que ocorre um aumento dos sinais de redissolução de ambos os metais à medida que são utilizadas amplitudes de pulso maiores. Desta forma foram realizados experimentos utilizando-se maiores frequências. Tais resultados são apresentados na figura 29.

Figura 29: Voltametria de Onda Quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Demais condições: $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$ e $sp = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd e Pb versus amplitude de pulso.

Através da figura 29 é possível observar que para amplitudes maiores que 80 mV, para uma frequência de pulsos de 50 Hz, ocorre uma estabilização do crescimento do sinal de corrente para ambos os metais.

4.3.1.2. Efeito da Frequência dos Pulsos

Assim como a amplitude, a frequência dos pulsos também exerce um efeito maximizador dos sinais de correntes de redissolução para a maioria dos metais pois tal grandeza, combinada ao potencial de acréscimo a cada ciclo, determina a velocidade de varredura da técnica de voltametria de onda quadrada. Desta forma, é possível proporcionar um aumento das de correntes, geradas, pois tais sinais são proporcionais a velocidade de varredura e consequentemente a frequência dos pulsos.

Deste modo foram registrados voltamogramas de onda quadrada utilizando-se diferentes frequências de pulso para soluções contendo os metais Cd e Pb, os quais foram pré-concentrados sobre o filme de Bi formado *in situ* através das condições utilizadas no estudo da amplitude de pulso. Tais resultados são apresentados na figura 30.

Figura 30: Voltametria de Onda Quadrada em uma solução contendo $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} mais $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Demais condições: $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $t_{pc} = 180 \text{ s}$ e $sp = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd e Pb versus frequência de pulso.

Através dos resultados apresentados na figura 30 é possível observar que o máximo sinal de redissolução para ambos os metais são obtidos para frequências de pulso iguais a 50 Hz e a partir deste valor não são observados maiores acréscimos nos sinais de redissolução.

4.3.2. Construção das Curvas de Calibração

Uma vez otimizadas as condições experimentais dos processos de pré-concentração e voltametria de onda quadrada para a redissolução anódica, foram construídas curvas de calibração para diferentes concentrações dos metais Cd e Pb.

Inicialmente foram construídas curvas de calibração utilizando-se para a formação do filme in situ de Bi uma concentração de íons Bi^{3+} de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a qual apresentou sinais de redissolução significativos para ambos os metais Cd e Pb. Os resultados são apresentados na figura 31.

Figura 31: Voltametria de Onda Quadrada em soluções contendo de $5,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} + $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Demais condições: $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 80 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd versus concentração de Cd.

A figura 31 mostra uma boa correlação entre as correntes de redissolução de Cd e sua concentração em na faixa situada entre $5,0 \times 10^{-8}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. No entanto, não foi possível obter sinais de redissolução para o Pb nesta faixa de concentração. Isto ocorreu porque o sinal do Pb não apresenta resolução suficiente nesta condição. Foi possível obter uma boa sensibilidade para o Cd nesta condição ($138,5 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1}\text{L}$), alcançando-se um limite de detecção significativamente pequeno, ($S/N = 3$) $6,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ou $0,67 \mu\text{g L}^{-1}$, utilizando-se 180 s como tempo de pré-concentração. Para a obtenção da curva de calibração de Pb foram registrados voltamogramas de onda quadrada utilizando-se menores concentrações de Bi. Tais resultados são apresentados na figura 32.

Figura 32: Voltametria de Onda Quadrada em soluções contendo de $1,0 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} + $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Demais condições: $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 80 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas, (B) Curva de corrente de Pico de Cd e Pb versus concentração de Cd e Pb.

Através da figura 32 é possível observar que não foi possível obter correlações lineares entre as correntes de redissolução para ambos os metais Cd e Pb. Tal efeito ocorreu devido à formação de compostos intermetálicos entre Cd, Pb, Bi e a própria superfície do eletrodo de Au, o que ocorre frequentemente e é reportado na literatura [143]. Segundo estes resultados, temos que as propriedades de reoxidação dos constituintes da liga metálica formada variam significativamente com a sua composição, o que foi feito ao se utilizar concentrações diferentes dos metais Pb e Cd.

Desta forma, tais experimentos foram realizados de maneira a minimizar as variações de composição no filme de Bi formado durante o registro dos voltamogramas. Isto foi feito utilizando-se concentração dos metais Cd e Pb em uma menor faixa de concentrações, além de uma menor concentração de Bi. Os voltamogramas são mostrados na figura 33.

Figura 33: Voltametria de Onda Quadrada em soluções $2,0 \times 10^{-7}$ a $4,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e $1,0 \times 10^{-7}$ a $4,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ 4,5. Demais condições: $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $[\text{Bi}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 80 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$.

Através da figura 33 é possível observar o efeito de formação de compostos intermetálicos é minimizado. Com os sinais de redissolução obtidos dos voltamogramas é possível obter correlações lineares entre tais correntes de redissolução e as concentrações dos metais Cd e Pb. Os resultados são apresentados na figura 34.

Figura 34: Curva de corrente de pico versus concentração de (A) Cd^{2+} e (B) Pb^{2+} . Resultados obtidos da figura anterior.

Na figura 34 são apresentadas as curvas de calibração para os metais Cd e Pb. Para o Cd ocorre a saturação para concentrações maiores que $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Para o Pb mantêm-se a linearidade para todo o intervalo de concentrações estudado.

A partir das curvas de calibração apresentadas na figura 34, é possível calcular os limites de detecção e quantificação, além da reprodutibilidade entre sinais de corrente obtidos para uma mesma concentração para ambos os metais Cd e Pb. Os limites de detecção calculados ($S/N = 3$) para ambos os metais foram de $8,2 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ respectivamente para Cd e Pb.

A fim de se conseguir limites de detecção menores sem a necessidade de trabalhar com maiores tempos de pré-concentração foram realizados experimentos utilizando-se menores intervalos de concentração de Cd e Pb. Para isso diminuiu-se também a concentração de Bi, pois como foi visto, a medida que este encontra-se em uma concentração muito superior a do Pb o sinal de corrente de redissolução deste elemento apresenta menor intensidade e resolução. Tais resultados são vistos nas figuras 35 e 36.

Figura 35: Voltametria de Onda Quadrada em soluções $5,0 \times 10^{-10}$ a $2,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} e Pb^{2+} + $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$ em tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. Demais condições: $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $t_{pc} = 180 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $\text{amp} = 80 \text{ mV}$ e $\text{sp} = 5 \text{ mV}$. (A) Voltamogramas de -1,0 a +0,5 V, (B) Voltamogramas de -1,0 a -0,5 V.

Através da figura 36 é possível observar que para estas faixas de concentração são obtidos sinais de corrente de redissolução muito pequenos e de

maneira que as possuem resoluções destes sinais ficam comprometidas, dificultando-se a obtenção das alturas dos picos.

Figura 36: Curvas de corrente de pico versus concentração de (A) Cd²⁺ e (B) Pb²⁺. Resultados obtidos da figura anterior.

Através da figura 36 é visto que o traçado das alturas dos picos a baixíssimas concentrações a linearidades das curvas de calibração traçadas ficam bastante comprometidas, não sendo possível o ajuste de uma equação linear com coeficiente de correlação aceitável. Desta forma é possível observar que não há correlação entre os valores das correntes de pico de redissolução dos metais Cd e Pb em valores de concentração abaixo dos limites de quantificação obtidos ($S/N = 10$) $2,6 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $5,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, respectivamente para Cd e Pb.

Na tabela 1 são apresentados os valores de recuperação do método e resultados da determinação de Pb em amostras reais de urina e comparações com resultados obtidos a partir de outros métodos.

Tabela 1: Resultados das Calibrações de Pb e Cd sob diferentes concentrações de Bi³⁺.

[Bi³⁺] / mol L⁻¹	LD (S/N = 3) / mol L⁻¹		Sensibilidade / μA μmol⁻¹ L		R²	
	Pb²⁺	Cd²⁺	Pb²⁺	Cd²⁺	Pb²⁺	Cd²⁺
5,0x10⁻⁴	-	6,0x10⁻⁹	-	138,5	-	0,9997
1,0x10⁻⁴	1,7x10⁻⁸	8,2x10⁻⁹	38,96	58,83	0,9998	0,9998

4.4. TESTE DE REPETIBILIDADE DOS SINAIS DE REDISSOLUÇÃO PARA O SISTEMA INTEGRADO DE TRÊS ELETRODOS

A fim de se avaliar a repetibilidade do sistema integrado de três eletrodos, foi realizada uma série de medições com o objetivo de observar as variações dos sinais de corrente de redissolução dos metais Cd e Pb, pré-concentrados sobre o filme de Bi formado *in situ*.

Foram realizadas 50 medições, de maneira que, entre cada medida foi realizada uma etapa de limpeza eletroquímica. Esta etapa de limpeza consistiu em aplicar um potencial de 0,5 V durante um tempo de 240 s. Todas as medidas foram realizadas seguindo os mesmos parâmetros selecionados para a construção das curvas analíticas. Os resultados obtidos são mostrados na figura 37.

Figura 37: Corrente de pico versus número de medidas de voltamogramas de onda quadrada. Parâmetros da técnica utilizados $f = 50 \text{ Hz}$, $a_p = 80 \text{ mV}$ e $s_p = 5 \text{ mV}$. Dados obtidos de voltamogramas feitos sob solução tampão de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 + $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb^{2+} e Cd^{2+} e $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} após a pré-concentração sob 60 s a -0,9 V.

Através da figura 37 pode ser visto que as flutuações de corrente não são muito significativas para um número de medições menor do que 35 (DPR = 1,50% para o Cd e 0,72% para o Pb). A maior flutuação dos valores de corrente para o Cd

possivelmente seja conseqüência do fato de que este metal é reduzido em uma faixa de potenciais mais próxima da descarga do eletrólito (formação de H_2 a partir de H^+) de maneira que as medições quantitativas deste metal sofram mais influencia da formação de bolhas sobre o eletrodo.

Após a realização de um número maior de medições, ocorre um aumento dos sinais de corrente de redissolução para ambos os metais. Este fenômeno ocorre devido ao fato de que estes eletrodos são constituídos por uma fina camada de Au. Isto os torna muito vulneráveis ao desgaste, devido a corrosões subseqüentes, ocorridas gradativamente a cada medição. Tal efeito vai sendo gradativamente potencializado após um numero elevado de medidas.

Na figura 38 são apresentada imagens da superfície de um eletrodo de Au feito a partir de CD-R antes e após a realização de 50 medições.

Figura 38: Imagem de eletrodos de ouro feitos a partir de CD-R. Superfície observada sobre um aumento de 300X utilizando um microscópio ótico. (a) eletrodo previamente limpo, ante de ser realizada qualquer medida eletroquímica, (b) eletrodo utilizado após 50 medidas de voltametria de onda quadrada com redissolução anódica utilizando filmes de bismuto formados in situ, após re-oxidação do filme.

Através da figura 38 é possível observar que a superfície do eletrodo no início não apresentava irregularidades. Após a realização de 50 medições a superfície ficou com aspecto enrugado. Adicionalmente, podem ser observados furos

na sua superfície, consequência da corrosão localizada na superfície da finíssima (~100 nm) lâmina de ouro.

4.5. DETERMINAÇÃO DE METAIS PESADOS EM AMOSTRAS A NÍVEL DE TRAÇOS

A determinação de metais pesados em matrizes biológicas e ambientais se constitui em uma atividade cada vez mais requisitada. Em ciências biológicas, dentre as diversas aplicações, o entendimento dos processos e dos efeitos de metais pesados no metabolismo de microorganismos e organismos superiores é uma tarefa que está sendo bastante explorada. Na área ambiental, há uma crescente demanda por metodologias rápidas e precisas para o monitoramento de metais pesados nas mais diversas matrizes, em especial águas, solos e na atmosfera.

Tais matrizes geralmente apresentam um conteúdo de metais pesados (dentre os quais Pb e Cd) em concentrações da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} . Desta forma, é necessário o uso de técnicas analíticas que possuam uma sensibilidade tal que para concentrações muito baixas seja possível o registro de um sinal analítico com resolução suficiente para que não seja confundido com perturbações no sistema de aquisição de dados utilizado para o registro das medições. Como exposto acima, as técnicas de redissolução anódica apresentam limites de detecção que cobrem a faixa de concentração equivalente às apresentadas em amostras reais.

Para avaliar o desempenho dos eletrodos de ouro modificados com filmes de bismuto, foram realizados estudos de recuperação e quantificação dos metais Cd e Pb em amostras de urina e de óleos combustíveis a fim de demonstrar as potencialidades da metodologia desenvolvida para a análise destes metais.

4.5.1. Urina

A partir da otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada, foram realizados estudos com a finalidade de desenvolver uma metodologia para a determinação de Pb em amostras de urina através da pré-concentração sobre filmes de Bi formados *in situ*.

Devido às propriedades inerentes da amostra, foram tomadas algumas providências a fim de se minimizar possíveis interferências causadas pelos constituintes da matriz de urina. A amostra foi diluída na proporção de 1:10 em tampão acetato/ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 de modo que após tal procedimento não ocorreram variações significativas no valor do pH e nem foram observadas precipitações. Como este procedimento, espera-se que a maior parte dos constituintes nitrogenados se apresente sob a forma catiônica, minimizando o seu poder complexante que poderia inibir ou dificultar a redução do metal na etapa de pré-concentração. Os principais constituintes capazes de exercer um efeito complexante são a creatina ($K_a = 9,60 \times 10^{-12}$) [144], geralmente presente na faixa de $4 \text{ a } 25 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($5,0 \text{ a } 13 \text{ mg L}^{-1}$) [145] e a creatinina ($K_a = 3,57 \times 10^{-11}$) [144], que em pacientes normais se encontra na faixa de $69 \text{ a } 116 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($8,0 \text{ a } 16 \text{ mg L}^{-1}$) [146]. A amônia também possui um certo efeito complexante sobre os metais em análise, porém encontra-se majoritariamente protonada no valor de pH onde foram realizadas as medidas ($K_a = 5,5 \times 10^{-10}$).

Nesta condição, foram realizados estudos utilizando diferentes tempos de pré-concentração, sob diferentes concentrações de Bi^{3+} em uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo 1:10 de uma amostra de urina certificada (NIST 2670). Tal amostra apresenta uma concentração certificada de Pb^{2+} igual a $109 \mu\text{g}$

L^{-1} ($5,26 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$). No processo adotado, esta amostra certificada foi diluída 10 vezes na célula eletroquímica. Os resultados são apresentados na figura 40.

Figura 39: Voltamogramas de soluções tampão NaAc/HAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo 1:10 da amostra de urina. Condições: $[Bi^{3+}] =$ A) $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ B) $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e C) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $amp = 80 \text{ mV}$ e $sp = 5 \text{ mV}$.

Na figura 39 é possível observar que para maiores tempos de pré-concentração ocorrem maiores sinais de redissolução de Pb^{2+} . Verifica-se que para uma concentração de Bi^{3+} maior ($1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) ocorre certa superposição dos sinais de Pb e Bi devido ao processo de redissolução de Bi se desdobrar em mais de uma etapa nesta condição. Na figura 40 são mostrados os sinais de redissolução de Pb versus o tempo de pré-concentração para diferentes concentrações de Bi^{3+} .

Figura 40: Curvas de corrente de pico de Pb versus tempo de pré-concentração para diferentes concentrações de Bi. Resultados obtidos da figura anterior.

A figura acima mostra que para tempos de pré-concentração maiores que 300 s não ocorrem aumentos significativos do sinal de redissolução de Pb, devido à saturação da superfície do eletrodo. Para maiores concentrações de Bi^{3+} ocorre uma diminuição do sinal de redissolução de Pb devido à competição dos íons deste metal com os de Bi^{3+} sobre a superfície do eletrodo. Há o problema da superposição do sinal do Pb sobre a redissolução do Bi, o que dificulta o traçado dos picos. Segundo a literatura [142], a melhor condição para a obtenção dos sinais de redissolução de Pb sobre filmes de Bi *in situ* é através do uso de uma proporção de 1:1 a 10:1 de $[\text{Bi}^{3+}] / [\text{Pb}^{2+}]$. Isto explicaria a queda de sinal observada para $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} .

De acordo com os resultados acima foram construídas curvas de adição de padrão a fim de avaliar a porcentagem de recuperação da concentração de Pb^{2+} na amostra certificada de urina utilizando-se diferentes concentrações de Bi^{3+} . Os resultados são apresentados nas figuras 41.

Figura 41: A) Voltamogramas de Onda Quadrada de uma solução de tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo uma alíquota da amostra de urina diluída na proporção de 1:10 mais $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} antes e após sucessivas adições de solução padrão de Pb^{2+} ($4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a cada medida). Demais condições: $E_{pc} = -0,7 \text{ V}$, $t_{pc} = 300 \text{ s}$, $f = 50 \text{ Hz}$, $amp = 80 \text{ mV}$ e $sp = 5 \text{ mV}$. B) Curva de sinais de corrente versus concentração adicionada de Pb

A figura 41 demonstra que ocorre acréscimo linear de corrente com o aumento da concentração de Pb^{2+} , até certo limite de concentração deste metal, quando o crescimento de sinal torna-se menos acentuado. A concentração limite para qual ocorre perda de linearidade varia em função da concentração de Bi^{3+} , de modo que para maiores concentrações é possível obter um maior intervalo de concentração linear. É visto também na figura 41 que ocorre um aumento da sensibilidade ($60,50 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$) frente ao valor obtido utilizando uma concentração de Bi^{3+} igual a $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ($38,96 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$). Isto demonstra que para menores concentrações de Bi^{3+} é possível obter limites de detecção menores, porém com menores intervalos de linearidade. Deste modo as curvas de adição de padrão foram construídas através da adição de quantidades de Pb^{2+} , a fim de se obter pelo menos 4 pontos dentro da faixa linear para o traçado da curva. Através das correlações das curvas de adição foram calculados os valores de concentração de Pb^{2+} recuperados pelo método desenvolvido. Os resultados deste experimento são enumerados na tabela 2.

Tabela 2: Resultados das Curvas de Adições de Pb para a Amostra de Urina Certificada (NIST 2670 [Pb^{2+}] = $109,4 \mu\text{g L}^{-1}$).

$[\text{Bi}^{3+}] / \text{mol L}^{-1}$	Valor Encontrado / $\mu\text{g L}^{-1}$	DPR (n = 2) / %	Recuperação / %
$1,0 \times 10^{-6}$	$85,33 \pm 2,72$	3,19	78,0
$1,0 \times 10^{-7}$	$104,8 \pm 1,9$	1,80	95,8
$1,0 \times 10^{-8}$	$94,38 \pm 1,42$	1,50	86,3

Por meio da tabela 2 é possível observar que a melhor recuperação de Pb foi obtida através do uso de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} . Isto porque a concentração deste

elemento na amostra apresenta-se a uma fração muito pequena, próxima ao limite de detecção teórico, calculado com base na inclinação da curva de adição de padrão da amostra certificada e o sinal do ruído ($S/N = 3$) o qual está na ordem de $1,1 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ ($2,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) e considerando que a fração de $[\text{Bi}^{3+}] / [\text{Pb}^{2+}]$ estando entre 10:1 e 1:1 apresenta melhor resultado analítico, isto justifica o resultado obtido. Apesar de a urina ser uma amostra de grande complexidade, o condicionamento em meio ácido (pH 4,5), a diluição (10 vezes) e a adoção do método de adição de padrão favorecem a realização de tais análises com precisão satisfatória.

Na figura 42 são realizadas três adições de padrão a uma amostra de urina, cuja concentração de Pb^{2+} é desconhecida, utilizando-se $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} .

Figura 42: A) Voltamogramas de Onda Quadrada de uma solução de tampão HAc/NaAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo uma alíquota da amostra de urina diluída na proporção de 1:10 mais $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} antes e após sucessivas adições de solução padrão de Pb^{2+} ($2,5 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$). Demais condições tpc = 300 s, $E_{pc} = -0,7 \text{ V}$, $f = 50 \text{ Hz}$, amp = 80 mV e sp = 5 mV. B) Curva de sinais de corrente versus concentração adicionada de Pb

Através da figura 42 é calculada uma concentração de Pb^{2+} igual a $(5,98 \pm 0,08) \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, ($12,45 \pm 0,17 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), o qual apresentou um erro de 1,4% calculado com base no desvio padrão relativo ($n = 5$).

Na tabela 3 são apresentados resultados da determinação de Pb^{2+} em diferentes amostras de urina de pessoas sem histórico de contaminação ou qualquer doença renal.

Tabela 3: Resultados da determinação de Pb em amostras reais e certificada de urina (NIST 2670 $[\text{Pb}^{2+}] = 109,4 \mu\text{g L}^{-1}$).

amostra	$[\text{Pb}^{2+}] / \mu\text{g L}^{-1}$	DPR (n = 5) / %
NIST 2670	$104,8 \pm 1,9$	1,80
1	$12,45 \pm 0,17$	1,36
2	$8,64 \pm 0,25$	2,94

Através da tabela 3 é possível observar que os valores de concentração de Pb^{2+} nas amostras, determinadas por adições de padrão, se encontram dentro da faixa de quantificação ($S/N = 10$) do método $7,62 \mu\text{g L}^{-1}$ ($3,67 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$). Tais valores, com exceção a amostra certificada, se encontram dentro da faixa de normalidade ($< 85,6 \mu\text{g L}^{-1}$) [147], de modo que a partir de tais resultados não é identificado qualquer problema de intoxicação devido a excesso de metal expelido.

4.5.2. Óleo Combustível

A quantificação de Pb e Cd em amostras de óleo combustível foi realizada utilizando-se o mesmo sistema de eletrodos de Au utilizado para a determinação dos metais em amostra de urina. Porém para tornar possível a análise deste tipo de amostras foi necessário realizar a extração dos metais pesados. Isto foi conseguido com a utilização de metodologia desenvolvida em nosso grupo de pesquisas, que associa o uso de soluções ácido/oxidantes e ultra-som [63]. Deste modo é possível analisar metais pesados neste tipo de amostra de grande complexidade.

4.5.2.1. Tratamento de Abertura e Digestão da Amostra

Neste estudo utilizou-se a mesma metodologia de extração dos íons metálicos desenvolvida no próprio grupo de pesquisas [63]. Naquele estudo, as melhores condições de extração já haviam sido exploradas e as mesmas condições foram utilizadas no presente trabalho. Conforme o volume de amostra e de solução extratora ocorre uma diluição de 50 a 10 vezes. Amostras com maior conteúdo metálico (óleo diesel enriquecido) foi tratada utilizando-se 20 mg de amostra em 1,0 mL da solução extratora de HCl / H₂O₂ concentrada e amostras com menor conteúdo como as amostras de biodiesel foram tratadas utilizando-se 100 mg em 1,0 mL da mesma solução extratora.

4.5.2.2. Estudos de pré-concentração em amostras de Óleo Combustível

A exemplo do item anterior foram realizados estudos dos parâmetros envolvidos no processo de pré-concentração em amostras de referência de óleo diesel, contendo quantidade conhecidas de Pb. Isto foi feito para avaliar a efetividade do processo através do acompanhamento do sinal de redissolução de Pb presente na amostra frente combinação de parâmetros como a concentração de Bi³⁺ e o tempo utilizado para a pré-concentração. Os resultados são mostrados nas figuras 43.

Figura 43: Voltamogramas de soluções tampão NaAc/HAc 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo 1:10 de amostra de referência de óleo diesel tratado através do método de ultrassom. Pré-concentração de

Pb^{2+} sob tempos crescentes. Demais condições: $[\text{Bi}^{3+}]$: A) $1,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ B) $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e C) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $E_{\text{pc}} = -0.9 \text{ V}$.

Através da figura 43 é possível observar que ocorre um aumento do sinal de corrente de Pb à medida que são realizadas pré-concentrações por tempos maiores. O aumento da concentração de Bi^{3+} também implica em um aumento da corrente de Pb obtida em consequência de um aumento no processo de formação do filme de Bi, o que provoca um aumento da área superficial devido a morfologia rugosa do filme.

Foi observado maior crescimento do sinal de Pb para a condição que utilizou a maior concentração de Bi^{3+} . Durante o estudo do branco, contendo uma quantidade adicionada de Pb^{2+} bem inferior à presente na amostra de referência, ocorreu diminuição do sinal para a condição de maior concentração de Bi^{3+} , conforme foi visto na figura 39. Tal efeito ocorre de forma semelhante ao que foi observado nas amostras de urina, no qual foi visto que uma alta concentração de íons Bi^{3+} dificulta o processo de redução de Pb^{2+} sobre o filme de Bi. Na amostra de referência a concentração de Pb^{2+} é relativamente alta (200 mg L^{-1}), deste modo será necessário uma quantidade bem maior de Bi^{3+} para provocar perda do sinal de Pb.

Assim como nas amostras de urina a concentração de Bi^{3+} irá influenciar a linearidade e a sensibilidade das curvas de adição de padrão, de modo que para amostras com concentração elevada de metais é necessário o uso de uma maior quantidade de Bi^{3+} . Porém, tais problemas são minimizados através do método de adição de padrão a uma concentração fixa de Bi^{3+} , para baixas concentrações de Pb^{2+} (1 a $10 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$) deve-se utilizar uma concentração de Bi^{3+} igual a $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, para se manter uma proporção de 10:1 a 1:1, em relação a proporção $[\text{Bi}^{3+}]/[\text{Pb}^{2+}]$. Para concentrações mais altas deve-se utilizar $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Bi^{3+} .

4.5.2.3. Recuperação em amostras de Óleo Diesel

Foram realizados estudos de recuperação dos sinais de redissolução em amostras de óleo diesel contendo quantidades conhecidas dos metais Cd e Pb, de maneira a avaliar a efetividade do processo de extração e os valores de concentração obtidos através do método.

Tais estudos foram feitos a partir da adição de soluções padrão sobre uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 na célula eletroquímica. Em tal solução foi adicionada uma alíquota, na proporção de 1:5, de uma amostra de óleo diesel tratada pelo método descrito acima. Após as pré-concentrações e varreduras sobre o eletrólito contendo a amostra foram registrados voltamogramas após cada adição de padrão. Os resultados são mostrados nas figuras 44.

Figura 44: A) Voltamogramas de soluções tampão NaAc/HAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo 1:5 de amostra de referência de óleo diesel, tratada através do método de ultrasom antes e após sucessivas adições de $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ de soluções padrão de Pb. Demais condições: $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $t_{pc} = 300 \text{ s}$, $[Bi^{3+}] = 1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. B) Curva de sinais de corrente versus concentração adicionada de Pb.

Através da figura 44 é possível observar que o pico de redissolução, o qual aparece em potenciais em torno de $-0,3 \text{ V}$ trata-se do sinal de Pb, pois após as adições de solução padrão de Pb ocorreu um aumento da intensidade de corrente deste pico. Nesta mesma figura é apresentada a curva de sinal de corrente de

redissolução para o pico de -0,3 V versus a concentração de Pb adicionada, de modo que foi obtida uma concentração deste metal na célula igual a $2,17 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Através dos cálculos de diluição realizados na amostra durante o tratamento e considerando uma posterior diluição, devido a neutralização da amostra, foi calculada uma concentração de 203 mg L^{-1} . Como a concentração de Pb contido na amostra de referência é igual a 200 mg L^{-1} , o método apresenta uma recuperação de 101,5%.

4.5.2.4. Determinação de Pb em amostras desconhecidas

Foram realizadas determinações da concentração de Pb em amostras de biodiesel (B100) obtidos a partir de óleos vegetais de soja, através da adição de soluções padrão de ambos os metais. Devido a tais amostras já terem sofrido um processo de diluição foram realizados experimentos com uma diluição de 1:4 da solução resultante do tratamento da amostra no interior da célula eletroquímica. Na figuras 45 são apresentados os resultados da determinação de Pb em uma amostra de biodiesel sintetizado a partir da trans-esterificação de óleo de soja.

Figura 45: A) Voltamogramas de soluções tampão NaAc/HAc $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo 1:4 de amostra de biodiesel tratado através do método de ultrasom antes e após sucessivas adições de soluções padrão de Pb. Demais condições: $E_{pc} = -0,9 \text{ V}$, $t_{pc} = 300 \text{ s}$, $[\text{Bi}^{3+}] = 1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. B) Curva de sinais de corrente versus concentração adicionada de Pb

Através da figura 45 é possível observar que o registro dos sinais de redissolução de Pb pré-concentrado na amostra apresenta valores significativos de corrente. A identificação destes metais foi comprovada com o crescimento destes sinais após a adição de soluções padrão de ambos. Os valores da concentração de Pb, encontrados pelo método, foi de $4,2 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ ($8,73 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$), conforme a figura 46. Após os cálculos de diluição, determinou que a concentração de Pb é de $87,3 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, devido a diluição de 10 vezes durante a digestão da amostra de biodiesel.

Na tabela 4 são apresentados os resultados da determinação do conteúdo de Cd e Pb em amostras de Biodiesel feito a partir da trans-esterificação de óleo de soja com etanol.

Tabela 4: Resultados da Determinação de Pb em Amostras de Biodiesel de óleo de soja (B100).

amostra	[Pb ²⁺] / $\mu\text{g L}^{-1}$	DPR (n = 5) / %
1	$87,3 \pm 1,5$	1,72
2	$54,9 \pm 3,2$	5,83
3	$32,3 \pm 1,1$	3,52

Tais valores serão posteriormente comparados com uma análise pelo método de absorção atômica em forno de grafite (ETAAS).

5. CONCLUSÕES

Foi demonstrado que o sistema de integrado de três eletrodos, feito a partir de CD-R, apresentou resultados similares a um sistema convencional de três eletrodos, com uma repetibilidade dos resultados bastante satisfatória sendo possível realizar 35 determinações sem perda de eficiência. Otimizações das condições de pré-concentração e registro dos sinais de redissolução foram realizadas de modo que a partir destes resultados foi conhecido o comportamento do sistema.

A aplicação do método para a determinação de Pb em amostras reais apresentou bons resultados com índices de recuperação bastante satisfatórios para amostras certificadas. Através dos resultados obtidos foi possível avaliar que o nível de Pb na urina de voluntários apresentou-se dentro dos limites normais. A análise do conteúdo de Pb presente em amostras de Biodiesel (B100), produzido a partir de óleo de soja, mostrou que todas as amostras analisadas apresentaram níveis destes menores que $1,0 \text{ mg L}^{-1}$, o que não deixa de ser uma vantagem adicional dos biocombustíveis, cuja emissão para a atmosfera será muito inferior à dos combustíveis convencionais.

A determinação de Cd nas amostras estudadas não foi possível devido aos baixos níveis deste elemento apresentados nestas amostras, estando a baixo dos limites de detecção do método desenvolvido.

6. PERSPECTIVAS

Futuramente tem-se por objetivo estudar a morfologia dos depósitos de Bi sobre eletrodos de Au e compará-los a depósitos sobre outros materiais eletródicos como eletrodos de carbono através de técnicas de microscopia como AFM e SEM. Pretende-se ainda investigar a natureza da liga metálica formada pelo Bi e demais metais a serem analisados, através de métodos espectroscópicos como XPS e técnicas de impedância eletroquímica a fim de se avaliar os efeitos causados pela formação de compostos intermetálicos que causam problemas na calibração e na quantificação conjunta de metais pela técnica de redissolução anódica.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Gong, C., Donahoe, R. J., *Applied Geochemistry* **12** (1997) 243
2. Muse, J. O., Carducci, C. N., Stripeikis, J. D., Tudino, M. B., Fernández, F. M. *Environmental Pollution* **14** (2006) 126
3. Hobbelen, P. H. F., Koolhaas, J. E., Van Gestel, C. A. M., *Environmental Pollution*, **144**, n.2 (2006) 639
4. Benes, P., Cejchanová, M., Havlík, B., *Water Research*, **19**, (1985) 1
5. Barek, J., Zima, J., *Electroanalysis*, **15**, n. 5-6 (2003) 467
6. Heyrovský, J., *Philosophical Magazine*, **45**, (1923) 303
7. Kemula, W., Kublik, Z., *Analytica Chimica Acta*, **18**, (1958) 104
8. Peterson, W. M., *American Laboratory*, **11**, n. 12, (1979) 69
9. Florense, T. M., *Jornal of Electroanalytical Chemistry*, **27**, (1970) 273
10. Yosypchuk, B., Novoltny, L., *Critical Review in Analytical Chemistry*, **32**, (2002) 141
11. Murray, R. W., in *Electroanalytical Chemistry*, Vol. 13 (Ed: A. J. Bard), Marcel Dekker, New York (1984) ch. 3.
12. Wang, J., *Analytical Electrochemistry*, 2nd ed., VCH Publishers, New York (2000)

13. Vydras, F., Stulik, K., Julakova, E., *Electrochemical Stripping Analysis*, Ellis Horwood, Chichester (1976)
14. Wasmus, S., Viestich, W., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **345**, (1993) 323
15. Krash, C., Sontag, G., *Analytica Chimica Acta*, **417**, (2000) 77
16. Beltowska-Brzesinska, M., Luczak, T., *Eletroanalysis*, **13**, (2000) 1270
17. Anastasijevic, N. A., Baltruschat, H., Heitbaum, J., *Eletrochimica Acta*, **38**, (1993) 1067
18. Snell, K. D., Keenan, A. G., *Chemical Society Review*, **8**, (1979) 259
19. Murray, R. W., *Accouts in Chemical Research.*, **13**, n. 5 (1980) 135
20. Albery, W. J., Eddowes, M. J., et al. *Journal of the American Chemical Society*, **103**, n. 13 (1981) 3904
21. Cai, X., Ogorevc, B., Tavcar, G., Wang, J., *Analist*, **120**, (1995) 2579
22. Cox, J. A., Lewinski, K., *Talanta*, **40**, (1993) 1911
23. Wang, J., *Electroanalysis*, **17**, n. 15-16 (2005) 1341
24. Economou, A., *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, **24**, n.4 (2005) 344
25. Svancara, I., Vytras, K., *Chemike Listy*, **100**, (2006) 90
26. Hoyer, B., Florence, T. M., Florence, G. E., *Anaytical Chemistry* **59** (1987) 1608

27. Hutton, E. A., Hocevar, S. B., Ogorevc, B., *Analytica Chimica Acta*, **537**, (2005) 285
28. Wang, J., Lu, J., Hocevar, S. B., Ogorevc, B., *Electroanalysis*, **13**, n.1 (2001) 13
29. Kefala, G., Economou, A., Voulgaropoulos, A., Sofoniou, M., *Talanta*, **61**, (2003) 603
30. Wang, J., Lu, J., U, Kirgöz, A., Hocevar, S. B., Ogorevc, B., *Analytica Chimica Acta*, **547**, (2005) 53
31. Charalambous, A., Economou, A., *Analytica Chimica Acta*, **547**, (2005) 53
32. Hocevar, S. B., Wang, J., Deo, R. P., Ogorevc, B., *Electroanalysis*, **14**, n. (2002) 112
33. Balbo, M. A., Daniele, S., *Analytical Letters*, **37**, n.5 (2004) 995
34. Vytras, K., Svancara, I., Metelka, R., *Electroanalysis*, **14**, n.19-20 (2002) 1359
35. Hocevar, S. B., Svancara, I., Vytras, K., Ogorevc, B., *Electrochimica Acta*, **51**, (2005) 706
36. Svancara, I., Hocevar, S. B., Economou, A., Ogorevc, B., Vytras, K., et al., *Electroanalysis*, **18**, n. 2 (2006) 177
37. Banks, C. E., Kruusma, Ryan, J., Moore, R., Tomcik, P., Peters, J., Davis, J., Komorsky-Lovric, S., Compton, R. G., *Talanta*, **65**, (2005) 435
38. Castañeda, M. T., Pérez, B., Pumera, M., del Valle, M., Merkoçi, A., Alegret, S., *Analist*, **130**, (2005) 971

39. Demetriades, D., Economou, A., Vougaropolus, A., *Analytica Chimica Acta*, **519**, (2004) 167
40. Wang, J., Deo, R. P., Thongngamdee, S., Ogorevc, B., *Electroanalysis*, **13**, n.14 (2001) 1153
41. Kefala, G., Economou, A., Vougaropolus, A., *Analist*, **129**, (2004) 1082
42. Hocevar, S. B., Ogorevc, B., Wang, J., Pihlar, B., *Electroanalysis*, **14**, n. 24 (2002) 1707
43. Hutton, E. A., van Elteren, J. T., Ogorevc, B., Smyth, M. R., *Talanta*, **63**, (2004) 849
44. Krolicka, A., Bobrowski, A., Kalcher, K., Mocak, J., Svancara, I., Vytras, K., *Electroanalysis*, **15**, n. 23-24 (2003) 1859
45. Nowak, K., Bobrowski, A., *Analytical Letters*, **38**, (2005) 1887
46. Hutton, E. A., Hocevar, S. B., Ogorevc, B., Smyth, M. R., *Electrochemistry Communication*, **5**, (2003) 765
47. Morfobos, M., Economou, A., Vougaropolus, A., *Analytica Chimica Acta* **519**, (2004) 57
48. Hutton, E. A., Hocevar, S. B., Ogorevc, B., Smyth, M. R., *Analytica Chimica Acta*, **557**, (2006) 57
49. Chatzitheodorou, E., Economou, A., Vougaropolus, A., *Electroanalysis*, **16**, n. 21 (2004) 1745

50. Lin, L., Lawrence, N. S., Thongngamdee, S., Wang, J., Lin, Y., *Talanta*, **65**, (2005) 144
51. Lin, L., Thongngamdee, S., Wang, J., Lin, Y., Sadik, O. A., S. Y. Ly, *Analytica Chimica Acta*, **535**, (2005) 9
52. Hutton, E. A., Ogorevc, B., Smyth, M. R., *Electroanalysis*, **16**, n. 19 (2004) 1616
53. Hutton, E. A., Ogorevc, B., Hocevar, S. B., Smyth, M. R., *Electrochemistry Communications* **3** (2001) 707
54. Pauliukaite, R; Hocevar, SB; Ogorevc, B, et al. *Electroanalysis*, **16**, n. 9 (2004) 719
55. Angnes, L., Richter, E. M., Augelli, M. A., Kume, G. M., *Analytical Chemistry*, **72**, (2000) 5503
56. Daniel, D., Gutz, I. G. R., *Electrochemistry Communications*, **5**, n. 9 (2003) 782
57. Daniel, D., Gutz, I. G. R., *Talanta*, **68**, (2005) 249
58. Daniel, D., Gutz, I. G. R., *Electroanalysis*, **13**, n. 8-9 (2001) 681
59. Brett, C. Bret, A. M. O, *Electroquímica, Princípios, Métodos e Aplicação*, cap. 3, 4 ed. (1996) p. 49
60. Augelli, M.A., Munoz, R.A.A., Richter, E.M., Cantagallo, M.I., Angnes, L., *Food Chemistry*, **101** n. 2 (2007) 579
61. Munoz, R. A. A., Correia, P. R. M., Nascimento, A. N., C. S. Silva, Oliveira, P. V., L. Angnes, *Energy and Fuel*, **21** n. 1 (2007) 295

62. Munoz, R. A. A., Felix, F. S., Augelli, M.A., Pavesi, T., L. Angnes, *Analítica Chimica Acta*, **571** n. 1 (2006) 93
63. Munoz, R. A. A., Oliveira, P. V., L. Angnes, *Talanta*, **68** n. 3 (2006) 850
64. Richter, E.M., Munoz, R.A.A., Angnes, L., Bertotti, M., *Electrochemistry Communications*, **5**, (2007) 1091.
65. Richter, E.M., Jesus D. P., Neves, C. A.; do Lago C. L., L. Angnes, *Química Nova*, **26** n. 6 (2003) 839.
66. Munoz, R. A. A., Matos, R.C., L. Angnes, *Talanta* **55** n. 4 (2001) 855.
67. Munoz, R. A. A., Matos, R.C., L. Angnes, *Journal of Pharmaceutical Science* **90** n. 12 (2001) 1972.
68. Westbroek, P., De Strycker, J., Dubruel P., et al, *Analytical Chemistry*, **724** (2002) 915
69. Daniel, D., Gutz, I. G. R., *Analítica Chimica Acta*, **571**, n. 8-9 (2006) 218
70. Daniel, D., Gutz, I. G. R., *Analítica Chimica Acta*, **494**, n. 1-2 (2005) 215
71. Daniel, D., Gutz, I. G. R., *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **37** n. 2, (2005) 281
72. Daniel, D., Gutz, I. G. R., *Electrochemistry Communications*, **9**, n. 3 (2007) 522
73. Wang, J., Ogorevc, B., *Analytical Chemistry*, **72**, n. 4 (2000) 3218
74. Wang, J., *Electroanalysis*, **17**, n. 15-16 (2005) 1341

75. Economou, A., *Trends in Analytical Chemistry*, **24**, n. 4 (2005) 334
76. Svancara, I., Vytras, K., *Chemicke Listy*, **100**, n. 2 (2006) 90
77. Sattayasamitsathit, S., Thavarungkul, P., Kanatharana, P. *Electroanalysis*, **19**, n. 4 (2007) 502
78. Rodriguez, J. A., Barrado, E., Castrillejo, Y., et al. *Journal of Pharmaceutical e Biomedical Analysis* **72**, n.12 (2007) 1465
79. Gaál, F. F., Guzsvány, V. J., Bjelica, L. J. *Journal of Serbian Chemical Society* **45** (2007) 47
80. Arribas, AS; Bermejo, E; Chicharro, M, et al. *Electroanalysis*, **18**, n. 23 (2006) 2331
81. Guzsvany, V., Kadar, M., Papp, Z., et al. *Electroanalysis*, **20**, n. 3 (2008) 291
82. Guzsvany, V., Kaddar, M., Gaal, F., et al. *Electroanalysis*, **18**, n. 13-14 (2006) 1363
83. Claux, B., Vittori, O. *Electroanalysis*, **19**, n. 21 (2007) 2243
84. Newberry, C. L., Christia, G. D. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **9**, n. 5-6 (1965) 468
85. Wang, J., Lu, J. *Electrochemistry Communication*, **2** n. 6 (2000) 390
86. Krolicka, A; Pauliukaite, R; Svancara, I, et al., *Electrochemistry Communication*, **4**, n. 2 (2002) 193

87. Adamovski, M; Zajac, A; Grundler, P, et al. *Electrochemistry Communication*, **8**, n. 6 (2006) 932
88. Lee, GJ; Lee, HM; Rhee, CK *Electrochemistry Communication*, **9**, n. 6 (2007) 2514
89. Kokkinos C, Economou A, Raptis L, et al., *Electrochemistry Communication*, **9**, n. 12 (2007) 2795
90. Krolicka, A; Bobrowski, A; Kowal, A., *Electroanalysis*, **18**, n. 17 (2006) 1649
91. Scott, S. A., Kral, M.V., Brown, A. S., *Applied Surface Science*, **252**, n. 15 (2006) 5563
92. Scott, S. A.; Kral, M. V., Brown, A. S., *Surface Science*, **587** (2005) 175
93. Wang, J., Lu, J., Hocevar, S., Ogorevc, B., *Electroanalysis*, **13**, n. 1 (2001) 13
94. Hocevar, S., Ogorevc, B., Wang, J., Pihlar, B., *Electroanalysis*, **14**, n. 24 (2002) 1707
95. Korolczuk, M; Grabarczyk, M; Moroziewicz, A., *Electroanalysis*, **19** (2007) 2155
96. Korolczuk, M; Moroziewicz, A; Grabarczyk, M *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382**, n. 7 (2005) 1678
97. Legeai, S; Bois, S; Vittori, O *Journal of Electroanalytical Chemistry* **591**, n. 1 (2006) 96
98. Ruhlig, D; Schulte, A; Schuhmann, *Electroanalysis*, **18**, n. 1 (2006) 53

99. Yong, L; Armstrong, KC; Dansby-Sparks, RN, et al. *Analytical Chemistry* **78**, n. 21 (2005) 7582
100. Waite, TJ; Kraiya, C; Trouwborst, RE, et al. *Electroanalysis*, **18**, n. 12 (2006) 1167
101. Wang, J; Lu, DL; Thongngamdee, S, et al. *Talanta*, **69** (2006) 914
102. Kefala, G; Economou, A; Voulgaropoulos, A *Electroanalysis*, **18**, n. 3 (2006) 223
103. Flechsig, GU; Korbout, O; Hocevar, SB, et al. *Electroanalysis*, **14**, n. 3 (2002) 192
104. Gao, YP; Wei, WZ; Gao, XH, et al. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* **87**, n. 7 (2007) 521
105. Cullen R. Textbook of Clinical Occupational and Environmental Medicine. Saunders
106. Forbes, G. B., Bruining J. B. *The American Journal of Clinical Nutrition* **29** (1976) 1359
107. Resolução CONAMA n° 357, 17 de março de 2005
108. Achterberg, EP; Braungardt, C *Analytica Chimica Acta* **400**, (1999) 381
109. Ghoneim, MM; Hassanein, AM; Hammam, E, et al. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **367**, n. 47 (2000) 371

110. Mamantov, G; Papoff, P; Delahay, P *Journal of American Chemical Society* **79**, n. 15 (1957) 4037
111. Demars, RD; Shain, I *Analytical Chemistry* **29**, n. 12 (1957) 1825
112. Nicholson, MM *Analytical Chemistry* **32**, n. 9 (1960) 1058
113. Demars, RD *Analytical Chemistry* **34**, n. 2 (1962) 259
114. Olson, C; Adams, RN *Analytica Chimica Acta* **29**, n. 4 (1963) 358
115. Devries, WT; Vandalen, E *Journal of Electroanalytical Chemistry* **8**, n. 4 (1962) 366
116. Szlyk, E; Szydlowska-Czerniak, A *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **52**, n. 13 (2004) 4064
117. Lo Coco, F; Monotti, P; Novelli, V, et al. *Food Additives and Contaminants* **21**, n. 5 (2004) 441
118. Eskilsson, H; Haraldsson, C; Jagner, D *Analytica Chimica Acta* **175** (1985) 79
119. Adeloju, SB; Young, TM; Jagner, D, et al. *Analyst* **123**, n. 9 (1998) 1871
120. Sahlin, E; Jagner, D *Electroanalysis*, **10**, n. 8 (1998) 532
121. Jagner, D; Renmam, L; Wang, YD **6**, n. 4 (1994) 285
122. Jagner, D; Josefson, M; Westerlund, S *Analytica Chimica Acta* **128** (1981) 155
123. Jagner, D; Arenk, K *Analytica Chimica Acta* **141** (1982) 157

124. Huang, HL; Jagner, D; Renmam, L *Talanta* **34**, n. 6 (1987) 539
125. Huang, HL; Jagner, D; Renmam, L *Analytica Chimica Acta* **202** (1987) 117
126. Yao, H; Ramelow, GJ *Talanta* **45**, n. 6 (1998) 1139
127. Lin, YC; Lee, CF; Fang, T *Atmospheric Environment* **42**, n. 6 (2008) 1133
128. Volckens, J; Olson, DA; Hays, MD *Atmospheric Environment* **42**, n. 6 (2008) 1239
129. Lapuerta, M; Armas, O; Rodriguez-Fernandez, J *Progress in Energy and Fuel Science* **34**, n. 2 (2008) 198
130. Lapuerta, M; Fernandez, JR; Agudelo, JR *Biosource Technology* **99**, (2008) 731
131. Nemmar, A; Inuwa, IM *Toxicology Letters* **176** (2008) 20
132. Riccardi, C; Di Filippo, P; Pomata, D, et al. *Science of The Total Environment* **393**, n. 1 (2008) 50
133. Nieuwenhuize, J; Poleyvos, CH; Vandernakker, AH, et al. *Analyst* **123**, n. 9 (1991) 1871
134. Dunemann, L; Meinerling, M *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **342**, n. 9 (1992) 714
135. Burguera, JL; Burguera, M; Carrero, P, et al. *Analytica Chimica Acta* **308** n. 1-3 (1995) 349

136. Huang, CC; Yang, MH; Shih, TS. *Analytical Chemistry* **69**, n. 19 (1997) 3930
137. Barreiro, R; Real, C; Carballeira, A *Science of Total Environment* **154**, n. 1 (1994) 87
138. Zwolsman, JJG; vanEck, GTM; Burger, G *Estuarine Costal and Shelf Science* **43**, n. 1 (1996) 55
139. Gungor, H; Elik, A *Microchemical Journal* **86**, n. 1 (2007) 65
140. Hristozov, D; Domini, CE; Kmetov, V, et al. *Analytica Chimica Acta* **516** n. 1-2 (2004) 187
141. Sillén, L. G., Martell, E. A. Stability Constants, London, Chemical Society, 2d ed (1964) p. 7 e 8, 185.
142. Baldrianova, L; Svancara, I; Vlcek, M, et al. *Electrochimica Acta* **52** n. 2 (2006) 481
143. Adami, M; Marco, S; Nicolini, C *Electroanalysis* **19** n. 12 (2007) 1288
144. Handbook of Chemistry and Physics, 88th ed, 2007 – 2008
<http://www.hbcpnetbase.com/> Dissociations Constant of Organic Acids and Bases n. 8-44, 8-43
145. Karakus, E.; Pekyardımcı, S., Kılıç, E. *Process Biochemistry* **41** (2006) 1371
146. Cheng, K. H.; Lai, W. T., et al. *International Journal o Cardiology* **127** (2008)

147. Kazi, G. T.; Afridi, H. I., et al. *Diabetes Reseach and Clinical Prattice* **80** n. 2 (2008) 280