UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Ivana Cesarino

Funcionalização de sílicas mesoporosas com benzotiazol-2-tiol e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano para aplicações em eletroanalítica

São Carlos

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Funcionalização de sílicas mesoporosas com benzotiazol-2-tiol e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano para aplicações em eletroanalítica

Ivana Cesarino

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências (Química Analítica)

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

São Carlos

Dedico este trabalho,

Aos meus pais, Ivani e Jerônimo, que são simplesmente a minha vida, pelo amor, carinho, pela sólida estrutura familiar e principalmente pelo incentivo, pois se não fosse eles não estaria conquistando este título de doutora.

Ao meu marido Fernando, o grande amor da minha vida, pelo companheirismo, amor, compreensão e paciência durante estes anos.

Aos meus irmãos, João Vítor e Vivian, pelo amor, pelo incentivo e por estarem sempre ao meu lado.

Aos meus avôs, Iracema e Domingos, pelo torcida, apoio e carinho durante todos estes anos.

Aos meus avôs, Antônia e José, que mesmo não estando presentes, tenho certeza que estão muito felizes por mim.

> "A ciência sem a religião é manca, a religião sem a ciência é cega." Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

 $\sqrt{Primeiramente a Deus por me dar saúde, força, família maravilhosa e estar sempre ao meu lado.}$

 $\sqrt{Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro, por ter me dado inicialmente um voto de confiança, pela orientação e incentivo em todos estes anos, sempre me mostrando que sou capaz.$

 \sqrt{A} minha família, tios e primos, que sempre torce muito por mim e são pessoas importantíssimas na minha vida.

 \sqrt{As} minhas queridas amigas: Simone, Mariangela, Paty, Soninha e Pati Farias pela amizade sincera e verdadeira, pela cumplicidade e por todo apoio e carinho que vocês sempre me deram em todos os momentos.

 \sqrt{A} minha sogra Sylvia e meus cunhados Dani, Sabrina, André e Cris pelo apoio, carinho....

√ Aos amigos do laboratório: Rita, Ju (Barbie), Pri, Amanda, Gra, Glimaldo, Toni, Puff, Tio Lu, Salvador, Felipe, Geléia, Lu, Bel, Carol, Roberta, Lucinéia, Mi, Avaré, Gisele, Marly, Rafael, Tácia, Mariá, EriK,, Gabriel, Luis Carlos, Gilbert e Laís.

 \checkmark Ao grupo Diversidade, por tudo o que significa para mim....

 \sqrt{Ao} Prof. Dr. Sergio Antonio Spinola Machado e ao cumpade Murilo pela amizade.

 \sqrt{A} todos meus amigos que não fazem parte do laboratório, mas estão sempre presentes em minha vida.

 \sqrt{A} CAPES, pela bolsa concedida.

RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
LISTA DE FIGURAS	X
LISTA DE EQUAÇÕES E ESQUEMAS	xiv
LISTA DE TABELAS	XV
GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xviii
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	17
1.1. Apresentação	17
1.2. Sílicas Mesoporosas Ordenadas	18
1.3. Filmes de Sílicas Mesoporosas	19
1.4. Modificações de Sílicas Mesoporosas	20
1.5. Eletrodos Compósitos	23
1.6. Eletrodos Modificados com (Organo)Sílicas Mesoestruturadas	24
1.6.1. Eletrodos de pasta de carbono modificados com (Organo)Sílica	24
1.6.2. Eletrodos modificados com filmes à base de partículas de (Organo)Sílica	25
1.6.3. Filmes de (Organo)Sílica derivados do processo sol-gel formados em uma e	tapa
nas superfícies dos eletrodos	26
1.7. Reagentes Utilizados na Funcionalização de Sílicas Mesoporosas	26
1.8. Aplicação de Eletrodos Modificados com (Organo)Sílicas Mesoestruturadas	28
1.9. Técnicas Voltamétricas	30
1.9.1. Técnicas de Pulso	30
1.9.2. Voltametria de Pulso Diferencial (DPV)	31
1.9.3. Voltametria de Onda Quadrada (SWV)	32

SUMÁRIO

1.9.4. Voltametria de Redissolução Anódica
CAPÍTULO 2 – OBJETIVOS
CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL
3.1. Reagentes e Soluções
3.2. Equipamentos
3.2.1. Medidas Voltamétricas
3.2.2. Eletrodos
3.2.2.1. Eletrodos de Referência
3.2.2.2. Eletrodo Auxiliar
3.2.2.3. Eletrodos de Trabalho
3.2.3. Célula Eletroquímica
3.2.4. Caracterização das Sílicas Mesoporosas Funcionalizadas40
3.3. Síntese do Filme de Sílica Tiol-funcionalizado41
3.4. Síntese da Sílica SBA-15 Organofuncionalizada com Benzotiazol-2-tiol41
3.5. Preparação dos Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Sílica SBA-15 Organofuncionalizada
3.6. Preparação dos Eletrodos Compósitos Grafite-Poliuretana Modificados com Sílica SBA-15 Organofuncionalizada44
3.7. Preparação dos Eletrodos de Carbono Vítreo Modificados com Filme de Sílica Tiol-funcionalizados
3.8. Preparação da Amostra e Análise de Cádmio em Água de Poço45
3.9. Preparação da Amostra e Análise Simultânea de Chumbo, Cobre e Mercúrio em Água do Poço e Cachaça
3.10. Preparação da Amostra e Análise Simultânea de Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ e Hg ²⁺ em Água Natural
3.11. Preparação da Amostra e Análise de Mercúrio em Água Natural

3.12. Método Comparativo	.49
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	.50
4.1. Caracterização da Sílica SBA-15 Organofuncionalizada com Benzotiazol-2-tiol	50
4.1.1. Análise Elementar	.50
4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho	.51
4.1.3. Análise Térmica (TG e DSC)	52
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura	55
4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear	55
4.2. Caracterização do Filme de Sílica Tiol-funcionalizado	.56
4.2.1. Análise Elementar	57
4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho	.58
4.2.3. Difração de raios X	59
4.2.4. Termogravimetria	60
4.2.5. Microscopia de Força Atômica	.61
4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	62
4.3. Avaliação do Desempenho do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado o Sílica SBA-15 Organofuncionalizada na Determinação de Íons Cádmio	com 64
4.3.1. Efeito da velocidade de varredura e amplitude de pulso	64
4.3.2. Efeito do potencial de acumulação	65
4.3.3. Efeito do tempo de pré-concentração	65
4.3.4. Efeito da composição do eletrodo	66
4.3.5. Efeito do eletrólito suporte e pH	67
4.3.6. Comparação do comportamento voltamétrico dos íons cádmio nos eletrodos o pasta de carbono	de 69
4.3.7. Curva analítica, precisão, limite de detecção nas soluções tampão	.71

4.3.8. Interferentes
4.3.9. Análise de cádmio em água de poço73
4.4. Avaliação do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Sílica SBA-15 Organofuncionalizada na Determinação Simultânea de Chumbo, Cobre e Mercúrio
4.4.1. Efeito da velocidade de varredura e amplitude de pulso76
4.4.2. Efeito do potencial de acumulação77
4.4.3. Efeito do tempo de pré-concentração77
4.4.4. Efeito da composição do eletrodo77
4.4.5. Efeito do eletrólito suporte e pH79
4.4.6. Comparação do comportamento voltamétrico de Pb(II), Cu(II) e Hg(II) nos eletrodos de pasta de carbono80
4.4.7. Curva analítica, precisão, limite de detecção nas soluções tampão81
4.4.8. Interferentes
4.4.9. Análise de chumbo, cobre e mercúrio em água natural85
4.4.10. Análise de chumbo, cobre e mercúrio em cachaça
4.5. Determinação Simultânea de Íons Cádmio, Chumbo, Cobre e Mercúrio Usando Eletrodo Compósito Grafite-Poliuretana Modificado com Sílica SBA-15 Nanoestruturada Organofuncionalizada
4.5.1. Influência da composição do eletrodo90
4.5.2. Efeito do pH e do eletrólito suporte91
4.5.3. Comparação do comportamento voltamétrico dos íons Cd ²⁺ , Pb ²⁺ , Cu ²⁺ e Hg ²⁺ nos eletrodos compósitos94
4.5.4. Efeito do tempo de pré-concentração95
4.5.5. Parâmetros analíticos e recuperação96
4.5.6. Avaliação das interferências mútuas100
4.5.7. Determinação de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em água de rio103

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 122
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES
4.6.9. Análise de mercúrio em água natural106
4.6.8. Interferentes115
4.6.7. Curva analítica, limite de detecção, e recuperação nas soluções cloreto de potássio114
4.6.6. Comparação do comportamento voltamétrico dos íons Hg(II) nos eletrodos de carbono vítreo
4.6.5. Efeito da composição dos filmes de organosilica110
4.6.4. Efeito do tempo de pré-concentração em circuito aberto109
4.6.3. Efeito do eletrólito suporte, concentração do eletrólito suporte e pH107
4.6.2. Efeito do potencial e tempo de eletrólise107
4.6.1. Efeito da velocidade de varredura e amplitude de pulso106
4.6. Eletrodo Modificado com Filme de Sílica Tiol-Funcionalizado na Determinação de Íons Mercúrio em Água Natural106

RESUMO

Sílicas mesoporosas foram funcionalizadas pela imobilização de substâncias orgânicas ligadas covalentemente aos grupos silanol da superfície da sílica. A sílica SBA-15 nanoestruturada foi funcionalizada por pós-síntese com benzotiazol-2-tiol e filmes de sílica modificados com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano foram obtidos por funcionalização direta. A caracterização destes materiais foi realizada por espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, termogravimetria, análise elementar, ressonância magnética nuclear, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.

Eletrodos compósitos grafite-poliuretana e pasta de carbono modificados com sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol (BTPSBA) e eletrodo carbono vítreo modificado com filme de sílica tiol-funcionalizado foram preparados e avaliados quanto ao seu desempenho em relação à determinação voltamétrica de metais pesados em amostras de água natural e cachaça.

Parâmetros que afetam a corrente de pico voltamétrica foram otimizados e cádmio(II) apresentou uma resposta linear no intervalo de 1,0 a 10,0 x 10^{-6} mol L⁻¹ com limite de detecção de 4,5 x 10^{-7} mol L⁻¹ usando o eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA e voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV). Cd(II) foi adicionado em amostras de águas naturais e determinado com recuperação média de 96,4% em concentrações da ordem de 10^{-6} mol L⁻¹. Este mesmo eletrodo, também foi avaliado na determinação de chumbo, cobre e mercúrio em amostras de água natural e cachaça por DPASV. Curvas analíticas foram lineares nos intervalos de concentração de 3,0 a 70,0 x 10^{-7} mol L⁻¹ de (Pb²⁺), 8,0 a 100,0 x 10^{-7}

mol L⁻¹ de (Cu²⁺) e 2,0 a 10,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ de (Hg²⁺), com limites de detecção de 4,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ (Pb²⁺), 2,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ (Cu²⁺) e 4,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ (Hg²⁺). Os resultados indicaram que o eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA é sensível e efetivo na determinação de Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ nas amostras analisadas.

O eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com BTPSBA foi avaliado na detecção de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio, utilizando voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial e onda quadrada (SWASV). Usando SWASV e 5 min de tempo de acumulação, respostas lineares foram obtidas nas faixas de concentrações de 1,0 x 10⁻⁷ a 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ (Cd²⁺), 7,0 a 90,0 nmol L⁻¹ (Pb²⁺), 5,0 x 10⁻⁸ a 9,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ (Cu²⁺) e 1,0 x 10⁻⁸ a 1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ (Hg²⁺), com limites de detecção de 29,0 nmol L⁻¹ (Cd²⁺), 0,8 nmol L⁻¹ (Pb²⁺), 8,0 nmol L⁻¹ (Cu²⁺) e 0,9 nmol L⁻¹ (Hg²⁺). O eletrodo modificado foi testado com sucesso na determinação simultânea de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ em amostras de água natural.

Hg(II) também foi determinado em amostras de água natural usando o eletrodo carbono vítreo modificado com filme de sílica tiol-funcionalizado e foi observado um limite de detecção de 4,3 nmol L⁻¹, usando 15 min de pré-concentração. Hg(II) foi determinado com recuperação entre 97,0 e 101,4% em concentrações da ordem de 10^{-8} mol L⁻¹. Os resultados mostraram que o eletrodo é seletivo e sensível na determinação de mercúrio.

Em todos os casos, a sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2tiol e o filme de sílica tiol-funcionalizado mostraram ser bons modificadores, melhorando a sensibilidade dos eletrodos.

ABSTRACT

Mesoporous silicas were functionalised by immobilisation of organic substances covalently bonded to the silanol groups on the silica surface. SBA-15 nanostructured silica was functionalised by post-synthesis with 2-benzothiazolethiol and silica films modified with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane were obtained by direct functionalisation. The characterization of these materials was performed by IR spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetry, elemental analysis, nuclear magnetic resonance, atomic force microscopy and scanning electron microscopy.

Composite graphite- polyurethane and carbon paste electrodes modified with SBA-15 silica organofunctionalised with 2-benzothiazolethiol (BTPSBA) and glassy carbon electrode modified with silica film thiol-functionalised were prepared and evaluated in relation to their performance in voltammetric determination of heavy metals in natural water and sugar cane spirit samples.

Parameters affecting the voltammetric peak current were optimized and cadmium(II) showed a linear response in the range from 1.0 to 10.0 x 10^{-6} mol L⁻¹ with detection limit of 4.5 x 10^{-7} mol L⁻¹, using the carbon paste electrode modified with BTPSBA and differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV). Cd(II) spiked in a natural water sample was determined with 96.4% mean recovery at µmol L⁻¹ level. The same electrode was also evaluated in the determination of lead, copper and mercury in natural water and sugar cane spirit samples by DPASV. Analytical curves were linear in concentration ranges from 3.0 to 70.0 x 10^{-7} mol L⁻¹ (Pb²⁺), 8.0 to 100.0 x 10^{-7} mol L⁻¹ (Cu²⁺) and 2.0 to 10.0 x 10^{-6} mol L⁻¹ (Hg²⁺), with detection limits of 4.0 x 10^{-8} mol L⁻¹ (Pb²⁺), 2.0 x 10^{-7} mol L⁻¹ (Cu²⁺) and 4.0 x 10^{-7} mol L⁻¹ (Hg²⁺). The

results indicated that the carbon paste electrode modified with BTPSBA is sensitive and effective in the simultaneous determination of Pb^{2+} , Cu^{2+} and Hg^{2+} in the analyzed samples.

The graphite-polyurethane composite electrode modified with BTPSBA was evaluated in the simultaneous detection of cadmium, lead, copper and mercury, using differential pulse and square wave anodic stripping voltammetry (SWASV). Using SWASV and 5 min accumulation time, the linear response ranges were 1.0×10^{-7} to 1.0×10^{-6} mol L⁻¹ (Cd²⁺), 7.0 x 10⁻⁹ to 90.0 nmol L⁻¹ (Pb²⁺), 5.0 x 10⁻⁸ to 9.0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ (Cu²⁺) and 1.0×10^{-8} to 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ (Cu²⁺) and 1.0×10^{-8} to 1.0×10^{-7} mol L⁻¹ (Cu²⁺), 0.8 nmol L⁻¹ (Pb²⁺), 8.0 nmol L⁻¹ (Cu²⁺) and 0.9 nmol L⁻¹ (Hg²⁺). The modified electrode was tested successfully in the determination of Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ in natural water samples.

Hg(II) was also determined in natural water samples using glassy carbon electrode modified with silica film thiol-functionalised and observed a detection limit of 4.3 nmol L^{-1} , using 15 min of pre-concentration time. Hg(II) was determined between 97.0 and 101.4% mean recovery at 10⁻⁸ mol L^{-1} level. The results indicate that this electrode is selective and sensitive for the Hg(II) determination.

In all cases, silica SBA-15 organofunctionalised with 2-benzothiazolethiol and silica film thiol-functionalised improved the sensitivity of the electrodes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. As três principais estratégias aplicadas para produzir sílicas mesoporosas organicamente funcionalizadas: (**A**) pós-síntese com sílica mesoporosa sintetizada, (**B**) condensação dos precursores silano e organosilano na presença do surfactante e (**C**) organosilica mesoporosa obtida por pontes silsesquioxanos (RO)₃Si - Si(OR)₃.......21

Figura 11. Micrografias para sílica SBA-15 (A), CPSBA (B) e BTPSBA (C).....55

Figura 12. Espectro de RMN-¹³C para BTPSBA em clorofórmio deuterado......56

Figura 31. Voltamogramas do efeito do tempo de pré-concentração em potencial de circuito aberto na resposta voltamétrica em solução HNO₃ 0,1 mol L^{-1} para: a) 5 min; **d**) 20 min: **e**) 30 min: f) 40 **b**) 10 min: **c**) 15 min;

Figura 34. Curva analítica obtida sob as condições otimizadas por DPASV descritas no texto para: **a)** 1,0; **b)** 2,0; **c)** 4,0; **d)** 6,0; **e)** 8,0; **f)** 10,0 x 10^{-8} mol L⁻¹ de Hg(II)...115

LISTA DE EQUAÇÕES E ESQUEMAS

Equações 1a e 1b : hidrólise e Equações 2a e 2b : (co)condensação dos precursores TEOS (Si(OC ₂ H ₅) ₄) e MPTMS (HSC ₃ H ₆ Si(OCH ₃) ₃)41
Esquema 1. Modificação covalente da superfície da sílica SBA-15 pela reação de silanização com o 3-cloropropiltrimetoxisilano43
Esquema 2. Conversão para sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2- tiol
Esquema 3. Proposta para o mecanismo de pré-concentração e redissolução de Cd ²⁺ na superfície do eletrodo modificado com BTPSBA69
Esquema 4. Representação esquemática do mecanismo de acumulação e redissolução proposto para os metais na superfície do eletrodo modificado
Esquema 5. Tentativa de representação do mecanismo de pré-concentração e redissolução de Hg(II) na superfície do eletrodo113

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Análise de pré-concentração utilizando eletrodos modificados com (organo)sílicas mesoestruturadas
Tabela 2. Análise elementar (%) e número de mols para cada elemento por 100 g (n) para sílica SBA-15 original, depois da primeira etapa de modificação (CPSBA) e sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol (BTPSBA)
Tabela 3. Análise elementar (%) e número de mols para cada elemento por 100 g (n)para sol-gel, sol-gel funcionalizado com 10% e 15% MPTMS
Tabela 4. Parâmetros otimizados para determinação de Cd ²⁺ , usando eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA em voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial
Tabela 5. Efeito de alguns cátions divalentes no sinal de $3,85 \ge 10^{-5} \mod L^{-1} \operatorname{Cd}(II)$ com as condições otimizadas por DPASV, quando comparado com a solução que não contem o interferente
Tabela 6. Determinação de Cd ²⁺ em amostras de água do poço pelo método proposto
Tabela 7. Resultados dos experimentos de recuperação em amostras de água do poçopara quatro adições de Cd(II)
Tabela 8. Concentrações de metais em água do poço75
Tabela 9. Parâmetros otimizados para determinação de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} usando eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA em DPASV
Tabela 10. Efeito de alguns cátions divalentes no sinal de 5,0 μmol L ⁻¹ de Pb(II). Cu(II) e Hg(II) em solução fosfato pH 3,0, com as condições otimizadas por DPASV
Tabela 11. Resultados obtidos para determinação simultânea de chumbo, cobre emercúrio em amostra de água pelo método proposto (DPASV) e pelo procedimentoAAS e ICP-OES
Tabela 12. Resultados para determinação simultânea de chumbo, cobre e mercúrio emamostra de cachaça pelo método proposto (DPASV) e pelo procedimento AAS e ICP-OES87

Tabela 13. Parâmetros otimizados para determinação simultânea de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio usando eletrodo grafite-PU modificado com BTPSBA por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial e onda quadrada......90

Tabela 14. Parâmetros das curvas analíticas para Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ obtidas com tempo de pré-concentração de 5 min usando DPASV e SWASV......97

Tabela 16. Efeito da interferência de um íon metálico sobre a recuperação de 0,5 μ mol L⁻¹ de cada cátion sob as condições otimizadas por SWASV e tempo de acumulação 15 min, considerando o primeiro ponto de cada curva analítica como 100%......102

Tabela 17. Resultados para determinação simultânea de cádmio, chumbo, cobre emercúrio em amostras de água natural pelo método proposto......104

Tabela 18. Efeito de alguns cátions divalentes no sinal de $Hg(II)$ 6,0 x 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹ com as condições otimizadas por DPASV, quando comparada com a solução que nãocontem o interferente
Tabela 19. Determinação de mercúrio em amostra de água natural pelo métodoproposto
Tabela 20. Repetibilidade na corrente de pico anódico no eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de sílica tiol-funcionalizada na determinação de Hg(II) em água natural

GLOSSÁRIO DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

- AAS Espectrometria de absorção atômica
- AFM Microscopia de força atômica
- BTPSBA Sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol
- CPE Eletrodo de pasta de carbono
- CTAB Brometo cetiltrimetilamônio
- CV Carbono vítreo
- DPASV Voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial
- DPV Voltametria de pulso diferencial
- DRX Difração de raios X
- DSC Calorimetria exploratória diferencial
- EISA Evaporação de auto-montagem induzida
- EMQ Eletrodos modificados quimicamente
- ICP-OES Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente
- ${\bf IV}$ Infravermelho
- LD Limite de detecção
- MPTMS 3-Mercaptopropiltrimetoxisilano
- **PU** Poliuretana
- RMN Ressonância magnética nuclear
- SEM Microscopia eletrônica de varredura
- SWASV Voltametria de redissolução anódica de onda quadrada
- SWV Voltametria de onda quadrada
- TEOS Tetraetil-ortoxisilano
- TG Termogravimetria

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Capítulo 1 - Introdução

1.1. Apresentação

O uso de nanomateriais é de interesse crescente na ciência contemporânea. Esse interesse se extende aos materiais mesoporosos com estrutura e propriedade que se remetem à escala nanométrica.

Há vários modelos propostos para explicar a formação de materiais nanoestruturados mesoporosos e fornecer uma base razoável para as várias rotas de síntese. O tipo de interação entre o surfactante e o precursor inorgânico é visto como uma diferença significativa na formação dos modelos e as classes resultantes das sílicas mesoporosas ordenadas¹.

A organofuncionalização é um processo de modificação de superfície de adsorventes porosos, via ligação química com grupos organofuncionais, envolvendo, portanto, uma reação entre o suporte e um agente modificador adequado. Esse procedimento confere à superfície propriedades específicas, permitindo, potencialmente, inúmeras aplicações em química. Na química analítica podem apresentar aplicações tanto na preparação de eletrodos modificados, com ganho em sensibilidade, assim como podem ser usados na pré-concentração e separação de espécies químicas.

Eletrodos modificados quimicamente (EMQ) com ligantes funcionais têm sido largamente utilizados para pré-concentrar e quantificar traços de metais pesados^{2,3}. A determinação voltamétrica de traços de metais vem ganhando espaço na literatura, principalmente em amostras ambientais, devido à sua sensibilidade, simplicidade e baixo custo em relação a outras técnicas instrumentais^{4,5}.

1.2. Sílicas Mesoporosas Ordenadas

Nas últimas décadas, muitos estudos que envolvem sistemas químicos têm sido realizados de modo a combinar as propriedades intrínsecas dos compostos selecionados (modificadores), com um processo redox particular que ocorre na interface eletrodo/solução. Isto levou ao surgimento dos EMQ⁶, os quais apresentam aplicações em vários campos e especialmente na eletroanalítica⁷⁻¹⁰.

Os eletrodos modificados com sílica formam uma subclasse dos EMQ¹⁰, na qual o modificador é um sólido nanoporoso caracterizado por uma estrutura regular ou arranjo tridimensional em nível microporoso ou mesoporoso.

As sílicas mesoporosas ordenadas são recentes: foram inicialmente descritas em 1992 quando pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* tiveram a idéia de usar micelas surfactantes ao invés do uso de moléculas simples como molde (como na síntese das zeólitas) e induzir a polimerização da sílica ao redor destes surfactantes^{11,12}.

Estes materiais mesoporosos, com tamanho de poros na faixa de 2 a 10 nm, com áreas superficiais extremamente altas (> 1000 m² g⁻¹), ultrapassaram a barreira do tamanho de poros das zeólitas microporosas e tornaram-se alvo de grande interesse em diversas áreas do conhecimento, inclusive na comunidade eletroquímica.

No ano de 1998 Stuckye colaboradores¹³ desenvolveram trabalhos empregando uma nova abordagem de sínteses através do uso de novos moldes, ou seja, os surfactantes não iônicos em meio ácido. Foram identificadas estruturas: cúbica (SBA-11), hexagonal 3D (SBA-12), hexagonal (SBA-15) e cúbica como gaiola (SBA-16), com tamanho de poros na faixa de 5 a 30 nm. Essas mesoestruturas com alta

ordenação apresentam paredes mais espessas e são hidrotermica e termicamente estáveis.

Semelhantes à síntese das zeólitas, surfactantes funcionam como moldes para formar um material compósito orgânico-inorgânico ordenado. Através da calcinação o surfactante é removido, restando à estrutura porosa do silício. Estes surfactantes são moléculas grandes, compostos de uma cauda hidrofóbica longa e um grupo cabeça hidrofílico em uma mesma molécula, que se auto-agrega de modo a minimizar o contato entre as pontas incompatíveis. A maneira como o precursor inorgânico interage com o surfactante torna-se um assunto no qual os modelos divergem quanto à formação e as classes de materiais mesoporosos.

A sílica SBA-15, que foi utilizada neste trabalho, apresenta mesoporos cilíndricos empacotados hexagonalmente, área superficial extremamente alta (> 1500 m² g⁻¹) e tamanho de poros bem definidos de 50 a 300 Å, ultrapassando a barreira de tamanho de poros (< 15 Å) das zeólitas microporosas.

1.3. Filmes de Sílicas Mesoporosas

Filmes de sílica podem ser preparados pelo processo sol-gel na presença do surfactante para obter a camada fina mesoestruturada. A formação dos filmes ocorre por Auto-Montagem Induzida por Evaporação (EISA)¹⁴⁻¹⁶, envolvendo a hidrólise e condensação dos precursores silano e/ou organosilanos. O sol-gel é preparado utilizando um precursor inorgânico e um surfactante, usualmente dissolvido em uma mistura água/etanol. Após a evaporação dos componentes voláteis na interface ar/filme, a condensação dos precursores resulta na formação de um filme mesoestruturado homogêneo.

Quando o filme sol-gel é preparado na ausência do surfactante, a deposição resultante é microporosa, não-ordenada e praticamente não permeável pela sonda redox, resultando em resposta de corrente menor que 1 μ A¹⁷, mostrando a importância do surfactante no processo sol-gel.

A extração do surfactante dos filmes mesoporosos é feita por solventes e conduz a um aumento na taxa de transporte de massa nos materiais e, no caso dos filmes funcionalizados, alta acessibilidade dos grupos orgânicos. A deposição das misturas sol-gel em superfícies sólidas pode ser realizada utilizando o revestimento por rotação, gotejamento ou mergulho.

1.4. Modificações de Sílicas Mesoporosas

Sílicas mesoporosas podem ser funcionalizadas por dopagem (do inglês, *"doping"*) ou ligação covalente dos grupos orgânicos. Dopagem implica na introdução de componentes orgânicos^{18,19}, biomoléculas^{20,21}, ou polímeros orgânicos^{22,23}, resultando em interações fracas entre a matriz inorgânica e as moléculas (bio)orgânicas. Mais interessante é a imobilização durável via ligação covalente silício-carbono. Esta imobilização pode ser realizada através de três métodos:

A) pós-síntese com reagentes organosilanos nos materiais sintetizados^{24,25},

- B) funcionalização direta por condensação dos precursores silano e organosilano na presença do surfactante^{26,27},
- C) pontes dos precursores silsesquioxanos (RO)₃Si-R´-Si(OR)₃´´ que são condensados com silano na presença do surfactante para formar materiais híbridos mesoporosos contendo grupos organofuncionais dentro das paredes

mesoporosas^{28,29}. Estes três caminhos de funcionalização são ilustrados na Figura 1.



Figura 1. As três principais estratégias aplicadas para produzir sílicas mesoporosas organicamente funcionalizadas: (**A**) pós-síntese com sílica mesoporosa sintetizada, (**B**) condensação dos precursores silano e organosilano na presença do surfactante e (**C**) organosilica mesoporosa obtida por pontes silsesquioxanos (RO)₃Si - Si(OR)₃.

O pós-síntese exige a remoção da água adsorvida, ou pelo menos, um controle da quantidade de água no material de partida, para evitar a auto-condensação do reagente organosilano nos canais mesoporosos^{30,31}. O método da funcionalização direta explora a versatilidade do processo sol-gel com a hidrólise (Eq. 1a) e

condensação (Eq. 1b) da mistura silano com um ou mais organosilano(s) na presença de um surfactante adequado.

$$Si(OR')_4 + R_nSi(OR')_{4-n} + (8-n)H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + R_nSi(OH)_{4-n} + (8-n)R'OH$$
 (1a)

$$Si(OH)_4 + R_n Si(OH)_{4-n} \rightarrow (OH)_3 Si - O - SiR_n Si(OH)_{3-n} + H_2 O$$
(1b)

Esta estratégia pode ser aplicada para obter a sílica mesoporosa modificada com um vasto leque de moléculas organofuncionais, mas deve ser dada a atenção para a compatibilidade do precursor organosilano com as condições de síntese a fim de se evitar quaisquer danos químicos ou estruturais (por exemplo, degradação da função orgânica, desestabilização da organização estrutural do surfactante).

A rota de condensação oferece a vantagem de controlar mais facilmente a quantidade de grupos organofuncionais incorporados, os quais são mais homogeneamente distribuídos em todo material³²⁻³⁴ em comparação ao processo de pós-síntese. Atualmente, é possível preparar uma ampla gama de sílicas mesoporosas ordenadas à base de híbridos orgânico-inorgânico, com composição, porosidade e propriedades que oferecem características atraentes que possam ser exploradas em eletroquímica.

Na eletroanalítica, estes materiais comportando-se como nanoreatores³⁵ são atraentes por diversas razões. A alta porosidade e ordenação em estrutura 3D garantem uma melhor acessibilidade aos sítios ativos³⁶ e processo de transporte de massa rápido³⁷ em relação aos materiais não-ordenados. Isto pode ser útil para aumentar a sensibilidade na pré-concentração eletroanalítica. Além disso, a possibilidade de imobilizar uma grande variedade de grupos organofuncionais, abre as portas para melhorias na seletividade.

1.5. Eletrodos Compósitos

Devido às suas características, principalmente a facilidade de renovação de superfície e reprodutibilidade da área³⁸, o eletrodo gotejante de mercúrio se tornou muito popular depois de proposto por Kucera em 1903 e do surgimento da polarografia, desenvolvida por Heyrovsky³⁹ na década de 20.

Entretanto, associado à questão da toxicidade, o fato de haver limitações na região anódica de potenciais, em que o metal é oxidado, o desenvolvimento de materiais eletródicos alternativos é um profícuo e importante campo de pesquisa em eletroquímica e eletroanalítica⁴⁰.

Adams⁴¹ propôs o eletrodo de pasta de carbono (CPE) para ser utilizado como um material eletródico na região anódica de potenciais. A aplicação dos eletrodos de carbono também oferece vantagens em relação aos eletrodos metálicos, nos quais, durante o uso, pode ocorrer formação de um filme de óxido na superfície, causando altas correntes residuais e gerando dificuldades na reprodução da área superficial⁴².

A literatura apresenta diversas estratégias para a preparação de eletrodos à base de carbono⁴³, sendo exemplos clássicos os eletrodos de grafite pirolítico, carbono vítreo, fibras de carbono, além das pastas de carbono utilizando diversos compostos orgânicos como aglutinantes. Todos apresentam vantagens e desvantagens, as quais também são descritas na literatura⁴⁴.

Tallman e Petersen⁴⁵ definiram um eletrodo compósito como "um material consistindo de pelo menos uma fase condutora misturada a pelo menos uma fase isolante", como as pastas de carbono e os compósitos sólidos.

No caso dos eletrodos sólidos podem-se usar diferentes polímeros ou ceras como aglutinantes.

1.6. Eletrodos Modificados com (Organo)Sílicas Mesoestruturadas

A exemplo das zeólitas, os materiais à base de sílica não são eletricamente condutores. Duas estratégias foram aplicadas para confiná-los na interface eletrodo/solução, inspirando-se nos eletrodos modificados com zeólitas:

- 1) dispersão de partículas de (organo)sílica em materiais compósitos condutores
 - à base de carbono,

2) sua deposição como filmes finos nas superfícies sólidas de eletrodos.

O primeiro método recorre principalmente aos eletrodos de pasta de carbono, mas alguns outros compósitos também são relatados. A segunda abordagem pode ser subdividida em duas categorias⁴⁶, incluindo filmes à base de partículas (partículas pressionadas ou deposição de sílica-polímero) e filmes derivados do processo sol-gel formados em uma etapa nas superfícies dos eletrodos. Estes métodos são brevemente descritos a seguir.

1.6.1. Eletrodos de pasta de carbono modificados com (organo)sílica

Uma maneira simples de construir eletrodos modificados com partículas não condutoras consiste em sua dispersão em pasta de carbono. Isto é conseguido através

da mistura homogênea do material mesoporoso com o pó de grafite e um aglutinante orgânico, óleo mineral, parafina, ou polímeros. Esta mistura é empacotada com auxílio de uma haste de cobre (contanto elétrico) e o polimento da superfície do eletrodo é feito mecanicamente.

O método é intrinsecamente simples e, na medida em que todos os componentes da pasta modificada são uniformemente dispersos no compósito, o eletrodo pode alcançar um bom nível de reprodutibilidade depois de renovação mecânica de sua superfície. Todos os tipos de materiais mesoporosos sintetizados podem ser usados para modificar os eletrodos de pasta de carbono. Estes materiais têm sido amplamente aplicados em eletroanalítica⁴⁷⁻⁵¹.

1.6.2. Eletrodos modificados com filmes à base de partículas de (organo)sílica

Provavelmente a forma mais simples de deposição de partículas de (organo)sílica na superfície de eletrodos é sua deposição direta a partir de uma suspensão, que é facilmente alcançada mediante o gotejamento de uma alíquota de tal suspensão na superfície do eletrodo e subseqüente evaporação do solvente^{52,53}. Porém, a deposição é pouco aderente e para melhorar a estabilidade mecânica, muitas vezes é necessário a deposição de um polímero adicional para garantir a robustez do eletrodo. Alguns polímeros orgânicos usados para este propósito são poliestireno^{54,55}, resina acrílica^{56,57}, álcool polivinílico^{58,59}, Nafion^{®60} ou glicol polietileno^{61,62}. Algumas vezes, partículas de carbono são adicionadas ao pó mesoporoso para melhorar a condutividade do dispositivo^{54,55}. Isso, infelizmente acarreta em perda de sensibilidade.

1.6.3. Filmes de (organo)sílica derivados do processo sol-gel formados em uma etapa nas superfícies dos eletrodos

Estes filmes são gerados pelo processo sol-gel para superar os inconvenientes citados acima. As espessuras destes filmes são tipicamente na faixa de 50 a 700 nm. Como foi descrito na seção 1.3, a formação dos filmes ocorre por Auto-Montagem Induzida por Evaporação (EISA)¹⁴⁻¹⁶, envolvendo a hidrólise e condensação dos precursores silano e/ou organosilanos. O sol-gel é preparado utilizando um precursor inorgânico e um surfactante, usualmente dissolvido em uma mistura água/etanol. Trabalhos pioneiros direcionados a gerar filmes ordenados porosos na superfície de eletrodos conduziram a depósitos pouco permeáveis (provavelmente devido à desfavorável orientação de poro) e sofreram a formação de fissuras decorrentes a extração do surfactante⁶³. Mais tarde, a habilidade de controlar precisamente o arranjo estrutural de filmes de sílica em mesoescala, levou a depósitos mais precisos e propriedades de permeação dependendo da estrutura do filme⁶⁴. Numerosos filmes de sílica mesoporosa formados por EISA na superfície de eletrodos usualmente obtidos pela deposição do sol-gel com revestimento por rotação ou mergulho são descritos na literatura⁶⁵⁻⁷⁰.

1.7. Reagentes Utilizados na Funcionalização de Sílicas Mesoporosas

Como agente modificador para a síntese da sílica SBA-15 foi usado o benzotiazol-2-tiol, neste trabalho. O composto benzotiazol-2-tiol (Figura 2) é também utilizado como agente complexante para a determinação micro-gravimétrica de chumbo ou de outros metais⁷¹.

É aplicado como inibidor de corrosão em borrachas e seu sal de sódio é usado como acelerador de vulcanização no processo de produção de borracha sintética⁷².

É pouco solúvel em água, mas é solúvel em solventes orgânicos, tais como etanol e benzeno. É solúvel também em solução aquosa alcalina.

Reage com uma grande variedade de íons para formar complexos pouco solúveis de coloração amarela, o que permite seu uso como reagente gravimétrico para ouro, prata, bismuto, cádmio, irídio, níquel, platina, ródio e rutênio; e como regente em métodos combinados de extração líquido-líquido empregando clorofórmio e análise espectrofotométrica para ouro, bismuto, irídio, ósmio, paládio, platina, ródio e rutênio⁷¹.



Figura 2. Fórmula estrutural do benzotiazol-2-tiol utilizado como reagente de funcionalização da sílica SBA-15.

Na funcionalização dos filmes de sílica preparados pelo processo sol-gel foi utilizado o 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (Figura 3). O MPTMS é utilizado na modificação de eletrodos de pasta de carbono que são aplicados à análise de metais pesados, como Pb(II) e Hg(II)^{47,73}, como filme de (organo)sílica na determinação de $Ag(I)^{69}$ e em eletrodos de carbono impressos para detecção de Eu(III) e Hg(II)^{74,75}. Também é utilizado na proteção de cobre contra corrosão⁷⁶ e verifica-se que resistência à corrosão é aumentada pela adição de MPTMS, que melhora a aderência de revestimento para substratos.



Figura 3. Fórmula estrutural do 3-mercaptopropiltrimetoxisilano utilizado na funcionalização dos filmes de sílica.

1.8. Aplicação de Eletrodos Modificados com (Organo)Sílicas Mesoestruturadas

A detecção voltamétrica após o processo de acumulação é um procedimento bem estabelecido para eletrodos modificados quimicamente. Assim, as propriedades do modificador são exploradas para pré-concentrar o(s) analito(s) na superfície do eletrodo, antes de sua determinação eletroquímica. A seletividade do processo está relacionada com a afinidade particular do modificador com o analito e a sensibilidade da detecção é função da eficácia do processo de pré-concentração do analito nos sítios ativos localizados nos mesoporos do nanoreator.

Os materiais à base de (organo)sílicas mesoestruturadas são interessantes para assegurar maior acessibilidade aos centros ativos de acumulação e rápido transporte de massa no ambiente poroso devido a uma porosidade regular e estruturas abertas. Na verdade, a estrutura de poro uniforme da (organo)sílica mesoporosa permite acesso muito mais fácil da espécie ao centro ativo em comparação a um material amorfo, o qual não possui porosidade regular⁴⁶.

A Tabela 1 resume algumas aplicações de eletrodos modificados quimicamente com (organo)sílicas mesoporosas em sensores eletroquímicos após pré-concentração. Esta forma de detecção é especialmente aplicada na análise de metais pesados. Com exceção de Cu(II) e Hg(II) em meio amoniacal⁷⁷ e alguns compostos

nitroaromáticos⁵², que são acumulados diretamente na sílica não-modificada, a maioria

das aplicações são baseadas em materiais mesoporosos funcionalizados.

Tabela 1. Análise de pré-concentração utilizando eletrodos modificados com (organo)sílicas mesoestruturadas ^{*}

Analito	Tipo de	Método	Material	Intervalo de	Limite de	Ref.
	eletrodo	Utilizado	inorgânico/	concentração	detecção	
			modificador	(mM) / Tempo	(nM)	
			orgânico	de acumulação		
			0	(min)		
Ag(I)	TFE	DPASV	Filme EISA/	0,2-10,0 / 5	6,0	69
			mercaptopropil			
Cu(II)	TFE	DPASV	Filme EASA/	0,0-4,0	3,0	78
			aminopropil			
Cu(II), Hg(II)	CPE	SWASV	MCM-41		$0,3 \mathrm{Cu}^{2+},$	77
					$0,5 \text{ Hg}^{2+}$	
Eu(III)	SPCE	SWASV	SAMMS/	0,5-3,3 / 5	66 (10 min)	74
			mercaptopropil		500(5 min)	
Hg(II)	SPCE	DPASV	Mercaptopropil	10		75
Hg(II)	CPE	DPASV	Mercaptopropil	0,02-0,1 / 20	0,1	73
Hg(II)	CPE	SWASV	SAMMS/	0,09-8,0 / 2	99 (2 min)	47
			mercaptopropil		14 (20 min)	
Pb(II)	CPE	SWASV	SAMMS/	0,05-7,2 / 2	50 (2 min)	47
			mercaptopropil		2,4 (20 min)	
Pb(II)	TFE	SWASV	FMS/	1,2-24,0 / 5 e	1200 (5 min)	66
			mercaptopropil	0,1-0,5 / 30	120 (30 min)	
Pb(II)	CPE	SWASV	SAMMS/ ácido	0,005-0,1 / 3	4,8	79
			fosfônico			
			acetamido			
Pb(II)	SPCE	SWASV	SAMMS/ ácido	0,01-2,4 / 5	4,3	80
			fosfônico			
			acetamido			
Pb(II), Cd(II),	CPE	SWASV	SAMMS/ ácido	0,05-0,9 / 2	48 (2 min)	81
Cu(II)			fosfônico		9,7 (20 min)	
			acetamido			
Pb(II), Cu(II),	CPE	SWASV	SAMMS/	0,1-0,2 / 2	4,8	82
Hg(II)			glicerinuréia			
U(VI)	CPE	SWASV	SAMMS/ ácido	0,1-2,0 / 5	100 (5 min)	83
			fosfônico		4,2 (20 min)	
			acetamido			
TNT,TNB,	TFE	Voltam.	Partículas			52
DNT,DNB		Direta	MCM-41			

^{*} TNT: 2,4,6- trinitrotolueno; TNB: 1,3,5-trinitrobenzeno; DNT: 2,4-dinitrotolueno; DNB: 1,3- dinitrobenzeno; TFE: eletrodo de filme-fino; CPE: eletrodo de pasta de carbono; SPCE: eletrodo de carbono impresso; DPASV: voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial; SWASV: voltametria de redissolução anódica de onda quadrada; EISA: evaporação de auto-montagem induzida; EASA: auto-montagem eletroassistida; SAMMS: monocamadas auto-montadas sobre sílica mesoporosa; FMS: sílica mesoporosa funcionalizada; ppb: parte por bilhão

1.9. Técnicas Voltamétricas

O conjunto de técnicas voltamétricas está sendo cada vez mais utilizado nas mais diversas áreas do conhecimento, com o objetivo de se obter informações fundamentais sobre propriedades intrínsecas das substâncias. Estudos de processos de oxidação e redução em vários meios, de adsorção em superfícies e de mecanismo de transferência de elétrons, exemplificam algumas das aplicações das técnicas eletroanalíticas⁸⁴.

Uma grande vantagem destas técnicas consiste na possibilidade da medida ser realizada diretamente na amostra, sem necessidade de etapas de pré-purificações ou de separações prévias⁸⁵. Estas vantagens, aliadas ao curto tempo na realização das análises, ao baixo custo da instrumentação e dos materiais utilizados, se comparados às técnicas cromatográficas e espectroscópicas, e à baixa sensibilidade que as técnicas eletroanalíticas apresentam em relação à presença de interferentes, fizeram com que elas fossem cada vez mais intensamente utilizadas⁸⁶.

1.9.1. Técnicas de Pulso

As técnicas de pulso são baseadas na cronoamperometria, ou seja, na medida da corrente elétrica em função do tempo de aplicação de um determinado pulso de potencial. As características da corrente medida estão relacionadas com o tempo de duração do pulso, quanto com a amplitude do potencial que é aplicada no eletrodo para promover o processo faradaico⁸⁷.

Nas técnicas de pulso, a perturbação do potencial do eletrodo não é uma função linear do tempo do experimento, sendo que a sistemática para a variação do potencial
segue uma seqüência de pulso de potenciais, cujas respostas de corrente obtidas dependem de como estes pulsos são aplicados. Essa diferença na maneira de aplicar os pulsos de potencial é que define as características básicas de cada uma dessas técnicas⁸⁸.

1.9.2. Voltametria de Pulso Diferencial (DPV)

Na voltametria de pulso diferencial, a instrumentação foi desenvolvida de tal modo que as medidas de corrente e aplicações de potencial fossem realizados em intervalos de tempo muito pequenos⁸⁹. Pulsos de igual amplitude são aplicados sobre uma rampa linear de potencial, a corrente é medida imediatamente antes do pulso ser aplicado e no final do pulso. Essas correntes são subtraídas, já que a primeira é a contribuição da corrente capacitiva e a segunda é a contribuição da corrente faradaica mais a capacitiva e, então, graficadas contra o potencial da rampa linear, gerando um voltamograma de pulso diferencial, com a forma de uma curva gaussiana (Figura 4). Essa técnica é mais sensível, pois possibilita a minimização da contribuição da corrente capacitiva no sinal obtido⁸⁶, devido à tomada de corrente na forma diferencial.

Antes de se realizar uma análise, a escolha dos parâmetros deve ser feita. Um deles, na DPV, é o valor da amplitude do pulso a ser usado. Geralmente são escolhidos valores entre 10 e 100 mV. Valores típicos são 25 mV para sistemas com um elétron e 50 mV para sistemas com dois elétrons⁸⁹. A escolha da amplitude deve ter uma relação entre o aumento da sensibilidade e a perda da resolução. Outro parâmetro importante a ser escolhido é a velocidade de varredura. Velocidades de varreduras muito maiores que 10 mV s⁻¹ podem levar à má definição do pico. Nesse caso, haveria perda de

resolução, pois não haveria registros de corrente em pontos importantes dos picos voltamétricos ou, até mesmo, esses picos poderiam não ser registrados⁸⁹.



Figura 4. DPV: (a) Esquema de aplicação de potenciais (algumas vezes sobrepostos sobre uma rampa ao invés de uma escada); (b) Modelo esquemático do voltamograma resultante.

1.9.3. Voltametria de Onda Quadrada (SWV)

O início do desenvolvimento da SWV ocorreu em 1953 quando Baker, aplicou pulsos de potencial em um eletrodo gotejante de mercúrio, e chegou à polarografia de onda quadrada⁹⁰. Ramaley e Krause^{91,92} desenvolveram a teoria para a voltametria de onda quadrada, com base nos trabalhos de Baker. No entanto, utilizaram eletrodos estacionários, eliminando os ruídos provenientes do capilar de mercúrio, ficando sua

discussão limitada a saltos de pequena amplitude e conseqüentemente à baixas velocidades de varredura.

Em 1977 Christie, Turner e Osteryoung^{93,94} analisaram estas limitações e chegaram a um modelo mais atual de SWV, em que as varreduras de potencial em função dos pulsos de potenciais aplicados são feitas em maiores freqüências e, consequentemente, podendo ser aplicadas a maiores velocidades de varredura.

Atualmente, a SWV é a combinação de uma modulação de onda quadrada de grande amplitude com uma rampa de potenciais em forma de escada.

Esta técnica pode ser usada para se realizar experimentos bem mais rápidos que em DPV, com maior sensibilidade e, também, com compensação da corrente capacitiva⁹⁵.

As formas de onda para esta técnica (Figura 5), consistem de uma onda quadrada simétrica (amplitude, *a*) sobreposta a uma "escada de potenciais" (incremento, DE_s), sendo que um período completo de onda quadrada ocorre a cada período (τ) do programa de potenciais. A largura do pulso, ou $\tau/2$ é denominada *t* e a freqüência, $1/\tau$, é designada por $f^{91,92}$.





Figura 5 - Representação esquemática do programa de potenciais e da corrente resultante em voltametria de onda quadrada. (a) potencial na forma de onda; (b) escada de potencial; (c) forma de aplicação do potencial na SWV; (d) forma da onda da corrente e (e) corrente total⁸⁸.

O experimento de SWV é, portanto, uma série de pulsos de potencial, diretos (no sentido da varredura) e reversos (no sentido oposto ao da varredura). As correntes elétricas são medidas ao final dos pulsos diretos e reversos e o sinal é obtido como uma intensidade da corrente resultante ($DI = I_d - I_r$) de forma diferencial, apresentando alta discriminação da corrente capacitiva e alta sensibilidade.

1.9.4. Voltametria de Redissolução Anódica

Uma das técnicas que se utiliza de processos de pré-concentração é a voltametria de redissolução anódica (do inglês, *Anodic Stripping Voltammetry*, ASV), muito utilizada na determinação de metais pesados.

Nesta técnica a etapa de pré-concentração consiste de uma eletrodeposição a potencial constante e controlado da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário. Esta etapa é seguida por uma etapa de repouso e uma de determinação, sendo que esta última consiste na redissolução de volta à solução da espécie anteriormente eletrodepositada.

Como exemplo pode ser citado a determinação de íons cobre. Inicialmente ajusta-se o potencial do eletrodo a um valor suficientemente negativo para reduzir os íons cobre^{II} a cobre metálico, o qual é eletrodepositado sobre o eletrodo. A eletrólise é

feita por um tempo suficiente e sob agitação constante para concentrar o cobre na superfície do eletrodo. A seguir, deixa-se a solução em repouso por alguns segundos para o sistema entrar em equilíbrio.

Na etapa seguinte procede-se à varredura de potencial para valores mais positivos (anódicos), no qual o cobre é redissolvido, retornando à solução devido à sua reoxidação. Ao ocorrer a reoxidação do cobre a corrente variará, e como no caso da redução, haverá a formação de um pico de corrente com o valor de E_p anódico praticamente igual ao do E_p catódico para um sistema reversível.

A corrente de pico obtida (I_p) é proporcional à concentração do cobre, sendo um sinal analítico correspondente a uma concentração que estaria abaixo do limite de detecção na medida voltamétrica/polarográfica direta.

As três etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica estão esquematicamente representadas na Figura 6, considerando uma mistura de Cd^{2+} e Cu^{2+} .



Figura 6. (I) Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica: (**a**) programação E vs t mostrando o tempos de deposição (t_d) e potenciais de deposição para Cd²⁺ e Cu²⁺; (**b**) Tempo de repouso (t_r) e (**c**) Etapa de redissolução. (II) Voltamogramas hipotéticos obtidos na etapa da redissolução para Cd²⁺ e Cu²⁺.

CAPÍTULO 2 - OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho de tese envolveu a preparação, caracterização e aplicação de sílicas mesoporosas funcionalizadas com benzotiazol-2tiol e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, investigando as interações dos materiais com íons metálicos, explorando suas aplicações em análise química.

Os objetivos específicos foram:

- ü Sintetizar a sílica SBA-15 funcionalizada com benzotiazol-2-tiol e preparar filmes gerados pelo processo sol-gel funcionalizados com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano na superfície de eletrodos de carbono;
- ü Caracterizar os materiais funcionalizados;
- Ü Utilizar a sílica SBA-15 funcionalizada com benzotiazol-2-tiol na preparação de eletrodos de pasta de carbono e eletrodos compósitos grafite-poliuretana para determinação de íons metálicos com interesse ambiental, tais como Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺e Hg²⁺;
- **ü** Utilizar os filmes funcionalizados com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano na modificação da superfície de eletrodos sólidos para determinação de metais.

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes e Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água purificada em um sistema Millipore Milli-Q (resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$). Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram de grau analítico (PA) e usados sem purificação prévia. 3cloropropiltrimetoxisilano (Aldrich) e benzotiazol-2-tiol (Sigma) foram usados na organofuncionalização da sílica SBA-15. Na síntese do sol-gel foi utilizado tetraetilortoxisilano 95% (Acros Organics), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano 85% (Acros Organics) e brometo de cetiltrimetilamônio 98% (Vetec).

Pó de grafite (Aldrich; diâmetro da partícula 1-2 micron), óleo mineral NUJOL[®] (Aldrich) e resina poliuretana (Poliquil) foram utilizados na preparação dos eletrodos compósitos.

A partir de padrões certificados marca Tec-Lab (Hexis Científica), rastreados ao NIST-USA, SRM 3108 (Cd²⁺), SRM 3128 (Pb²⁺), SRM 3114 (Cu²⁺) e SRM 3133 (Hg²⁺) foram preparadas soluções estoque em concentração 1,0 x 10^{-3} mol L⁻¹ de cada íon metálico.

A partir destas soluções estoque foram preparadas todas as soluções de trabalho, por diluição com alíquotas tomadas com auxílio de micropipetas Eppendorff de volume variável, previamente calibradas nas faixas dos volumes usados.

3.2. Equipamentos

3.2.1. Medidas Voltamétricas

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando-se um potenciostato BAS CV-50W (Bioanalytical Systems), acoplado a um microcomputador e controlado com o programa BAS 50 W, v. 2.3 (Bioanalytical Systems) e um potenciostato/galvanostato μ Autolab Type III PGSTAT (Ecochemie), acoplado a um microcomputador e controlado com um programa GPES 4.9.

3.2.2. Eletrodos

3.2.2.1. <u>Eletrodos de Referência</u>

As medidas voltamétricas foram realizadas utilizando um eletrodo de referência de Hg/Hg₂Cl₂ (ECS) ou Ag/AgCl sat., conforme especificado em cada caso.

3.2.2.2. Eletrodo Auxiliar

O eletrodo auxiliar empregado nas medidas voltamétricas foi um fio de platina de 1 cm de comprimento, soldado a um fio de cobre para contato elétrico. O conjunto foi fixado em um tubo de vidro (f = 5 mm) preenchido com resina epóxi (Silaex).

3.2.2.3. <u>Eletrodos de Trabalho</u>

Foram preparados eletrodos de pasta de carbono e eletrodos compósitos grafitepoliuretana modificados com sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2tiol (BTPSBA) e eletrodos de carbono vítreo modificados com filme de sílica organofuncionalizada com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTMS) que foram utilizados nas medidas voltamétricas. Os eletrodos foram preparados conforme descrito a seguir.

3.2.3. Célula Eletroquímica

Todas as medidas foram realizadas em uma célula de vidro com capacidade total de 20,0 mL, contendo o eletrodo modificado com sílica funcionalizada (trabalho),

39

o eletrodo de platina (auxiliar) e o eletrodo de Hg/Hg₂Cl₂ ou Ag/AgCl (referência), ligados ao potenciostato.

3.2.4. Caracterização das Sílicas Mesoporosas Funcionalizadas

Os espectros de infravermelho foram obtidos em um espectrômetro Nicolet 5SXC e os difratogramas de raios X foram registrados em um difratômetro Rigaku Rotaflex modelo RU200B em 50 kV e 100 mA, utilizando uma onda de radiação Cu K_{α} (l = 1.542 Å).

As imagens de microscopia de força atômica foram obtidas em um microscópio Explorer (Topometrix Inc.) e as imagens de microscopia eletrônica de varredura foram registradas em um microscópio LEO-440 (Leica-Zeiss).

As análises elementares foram realizadas em um equipamento EAGER-200 (CE Instruments) e os dados de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido para ¹³C foram obtidos em um espectrômetro Varian INOVA.

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) foram obtidas em um módulo TGA-951 (TA Instruments), utilizando massas de amostra em torno de 7,0 mg em um cadinho de platina, com razão de aquecimento de 10° C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar (vazão 100 ml min⁻¹).

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram registradas em um módulo DSC-910 (TA Instruments), utilizando massas de amostra em torno de 5,0 mg em cadinhos de alumínio tapados com furo central, com razão de aquecimento de 10° C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar (vazão 90 ml min⁻¹).

3.3. Síntese do Filme de Sílica Tiol-funcionalizado

Os filmes de sílica tiol-funcionalizados foram sintetizados pelo processo solgel. A sílica polimérica foi preparada pelo aquecimento da mistura de 2,08 g de tetraetil-ortoxisilano (TEOS), incluindo uma fração equivalente selecionada (até 20%) de MPTMS; 5,5 g etanol; 0,5 g de H₂O e 0,4 g da solução HCl 0,1 mol L⁻¹. A mistura foi mantida a 70° C por 1 hora, após 0,78 g de brometo cetiltrimetilamônio (CTAB) dissolvido em 10 g de etanol foi adicionado e o sistema foi agitado novamente por 1 hora a temperatura ambiente⁹⁶.

O procedimento envolveu dois passos sucessivos: a hidrólise (Equações 1a e 1b) e (co)condensação (Equações 2a e 2b) dos precursores TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$) e MPTMS ($HSC_3H_6Si(OCH_3)_3$). As duas etapas ocorrem consecutivamente e, algumas vezes, concomitantemente.

$$\begin{aligned} Si(OC_{2}H_{5})_{4} + nH_{2}O & \xrightarrow{H^{+}} Si(OC_{2}H_{5})_{(4-n)}(OH)_{n} + nC_{2}H_{5}OH \end{aligned} \tag{1a} \\ HSC_{3}H_{6}Si(OCH_{3})_{3} + nH_{2}O & \xrightarrow{H^{+}} HSC_{3}H_{6}Si(OCH_{3})_{(3-n)}(OH)_{n} + nCH_{3}OH \end{aligned} \tag{1b} \\ Si(OC_{2}H_{5})_{(4-n)}(OH)_{n} & \xrightarrow{OH} Si(OC_{2}H_{5})_{(4-n)}(OH)_{(n-1)}O + H_{2}O \end{aligned} \tag{2a} \\ Si(OC_{2}H_{5})_{(4-n)}(OH)_{(n-1)}O + HSC_{3}H_{6}Si(OCH_{3})_{(3-n)}(OH)_{n} & \xrightarrow{OH} HSC_{3}H_{6}Si(OCH_{3})_{(3-n)}OSi(OC_{2}H_{5})_{(4-n)}(OH)_{2(n-1)} + H_{2}O(2b) \end{aligned}$$

3.4. Síntese da Sílica SBA-15 Organofuncionalizada com Benzotiazol-2-tiol

A sílica SBA-15 preparada e cedida pelo grupo do Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos (IQ/USP), foi submetida à funcionalização, por processo previamente descrito⁹⁷.

O processo de organofuncionalização envolveu duas etapas. A primeira etapa se refere à síntese do 3-cloropropiltrimetóxisilano (Esquema 1) e a segunda à reação de funcionalização com o ligante orgânico (Esquema 2).

Na primeira etapa, 3,0 g da sílica SBA-15 foram refluxadas com 2,0 mL de 3cloropropiltrimetóxisilano em 40,0 mL xileno por 24 horas. Em seguida o produto foi lavado sucessivamente com xileno, etanol, acetona e éter etílico.

Na segunda etapa foi adicionado ao produto o benzotiazol-2-tiol, mantendo-se a mistura em N,N[']-dimetilformamida sob refluxo e agitação mecânica por 24 horas. Após esta fase, o material foi filtrado e lavado sucessivamente com N,N[']-dimetilformamida, etanol, acetona e éter etílico.

Em seguida foram feitas lavangens à quente com etanol por 8 horas em um extrator tipo Soxhlet, com finalidade de eliminar excessos de organoalcoxisilanos não funcionalizados. Finalmente, a sílica organofuncionalizada obtida foi seca a 80° C em estufa a vácuo durante 8 horas.



Figura 7. Reator de síntese.



Esquema 1. Modificação covalente da superfície da sílica SBA-15 pela reação de silanização com o 3-cloropropiltrimetoxisilano.



Esquema 2. Conversão para sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol.

3.5. Preparação dos Eletrodos de Pasta de Carbono Modificados com Sílica SBA-

15 Organofuncionalizada

As pastas de carbono modificadas com sílica organofuncionalizada foram preparadas pela mistura de pó de grafite com BTPSBA em várias proporções. Exatamente 1,00 g da mistura foi obtida com adição de 0,25 g de óleo mineral (25%, m/m) e misturado em um almofariz de vidro por 20 minutos de maneira a obter uma pasta com 10, 15, 20 e 25%, m/m de BTPSBA. Os eletrodos de pasta de carbono (área geométrica 0,16 cm²) foram obtidos pelo empacotamento da pasta em um tubo de plástico (seringa plástica de 1 mL), com auxílio de haste de cobre (contato elétrico). O empacotamento foi feito pela pressão da superfície do eletrodo com uma folha de papel sulfite A4, o qual também foi usado no polimento da superfície.

3.6. Preparação dos Eletrodos Compósitos Grafite-Poliuretana Modificados com Sílica SBA-15 Organofuncionalizada

De acordo com a recomendação do fabricante, a resina poliuretana (PU) foi preparada misturando-se 0,8 partes do poliol (491-ID) e 1,0 parte do pré-polímero (A-249), Poliquil-Araraquara/SP, Brasil. Estudos anteriores⁹⁸ mostraram que a melhor proporção do compósito poliuretana-grafite foi de 40% (m/m) de poliuretana e 60% (m/m) de pó de grafite.

Os compósitos modificados foram preparados substituindo quantidades correspondentes de pó de grafite e PU por BTPSBA, para obter a composição desejada. Primeiramente, a proporção de PU foi fixada em 40% (m/m) e substituiu-se quantidades correspondentes de pó de grafite de modo a obter eletrodos com as seguintes proporções de BTPSBA: 5, 10, 15, 20% (m/m). Então, a proporção de pó de grafite foi fixada em 60% (m/m) e substituiu-se quantidades de PU por BTPSBA. Entretanto, foi possível fazer somente as proporções de 5 e 10% (m/m) de BTPSBA, pois, quando grandes quantidades de PU são removidas, a homogenização se torna difícil.

Os eletrodos foram preparados na forma de tarugos dos compósitos (4 mm de diâmetro, equivalente a uma área geométrica de 0,1256 cm²) e extrusados em uma prensa. Após a cura total da resina, que em 24 horas ocorre na temperatura ambiente, de acordo com o fabricante, os tarugos foram cortados em peças com 5,0 mm de comprimento. A seguir, foram conectados a um fio de cobre com auxílio de epóxido de prata (Electron Microscopy Sciences). O conjunto compósito/fio de cobre foi inserido em um tubo de vidro de 6 mm de diâmetro e 9 cm de comprimento e resina

epóxi (Silaex) foi adicionada ao tubo de vidro com o auxílio de uma pipeta de Pasteur para preenchimento. O processo de cura durou 24 horas.

3.7. Preparação dos Eletrodos de Carbono Vítreo Modificados com Filme de Sílica Tiol-funcionalizados

Filmes viscosos eram formados na superfície do carbono vítreo (CV) pela mistura sol-gel antes mencionados na literatura⁹⁹. Entretanto, a ativação da superfície do carbono antes da deposição do filme ajuda a promover a aderência do filme.

Assim, o eletrodo CV polido e limpo é imerso em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ pH=7,0 e aplicado um potencial de +1,55 V por 45 s, seguido por um potencial -1,55 V *vs.* Ag/AgCl por 45 s. Finalmente, foi ciclado entre os potenciais de +0,5 V e -1,5 V *vs.* Ag/AgCl até obter um voltamograma cíclico reprodutível.

Após ativação, 20 µL da solução sol-gel foram depositados na superfície do eletrodo de carbono vítreo, com 3 mm de diâmetro, com rotação de 7000 rpm por 15 s. Este procedimento foi repetido cinco vezes. O filme contendo MPTMS foi seco em estufa a vácuo a 60° C por 30 mim. A extração do surfactante foi feita em solução etanólica contendo HCl 1,0 mol L⁻¹ com as seguintes condições: rotação de 150 rpm por 15 min.

3.8. Preparação da Amostra e Determinação de Cádmio em Água de Poço

Uma quantidade conhecida da solução padrão de cádmio foi adicionada a uma alíquota de 10,0 mL de água de poço do município de São Carlos de forma a obter uma concentração final de 1,0 x 10^{-5} mol L⁻¹ Cd²⁺. A esta amostra foi adicionada 10,0

ml da solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, pH 3,0. O Cd²⁺ contido nesta amostra foi determinado por quatro adições sucessivas de 50 μ L da solução padrão de cádmio 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹. Os parâmetros otimizados por voltametria de resissolução anódica de pulso differencial (DPASV) para a determinação de cádmio na amostra de água do poço foram: intervalo de potencial -1,1 a -0,6 V (*vs.* ECS), velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, 100 mV de amplitude de pulso; tempo de acumulação 120 s em -1,1 V. Todas as medidas foram realizadas em solução desaerada com borbulhamento de N₂ por 15 min.

3.9. Preparação da Amostra e Determinação de Chumbo, Cobre e Mercúrio em Água de Poço

Uma quantidade exatamente conhecida das soluções padrões de chumbo, cobre e mercúrio foi adicionada a uma alíquota de 10,0 mL de água de poço do município de São Carlos de maneira a obter uma concentração final de 1,0 x 10^{-5} mol L⁻¹ Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺. A esta amostra foi adicionada 10,0 ml da solução fosfato 0,10 mol L⁻¹ pH 3,0.

Uma quantidade conhecida das soluções padrões de chumbo e mercúrio foram adicionadas a uma alíquota de 10,0 mL de cachaça Sant`Antonio, a qual já continha 3,97 mg L⁻¹ of Cu²⁺. Nesta amostra, foi adicionado 1,0 mL de ácido nítrico 0,10 mol L⁻¹. Então, 1,0 mL da amostra, foi diluida em 10,0 mL de solução fosfato 0,10 mol L⁻¹ pH 3,0.

O Pb(II), Cu(II) e Hg(II) contidos nestas amostras foram determinados por três adições sucessivas das soluções padrões de chumbo, cobre e mercúrio. Os parâmetros otimizados por DPASV para determinação simultânea de chumbo, cobre e mercúrio nestas amostras foram: intervalo de potencial -0,8 a +0,6 V (*vs.* ECS), velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹, 100 mV de amplitude de pulso; tempo de pré-concentração 180 s em -0,8 V. Todas as medidas foram realizadas em solução desaerada com borbulhamento de N₂ por 15 min.

3.10. Preparação da Amostra e Análise Simultânea de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ em Água Natural

Uma quantidade exatamente conhecida das soluções padrões de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio foram adicionadas a uma alíquota de 10,0 mL de amostra de água de rio, coletada perto da cidade de Coimbra, Portugal de modo a obter uma concentração final de 6,0 μ mol L⁻¹ Cd²⁺, 3,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ Pb²⁺, 3,0 μ mol L⁻¹ Cu²⁺ e 6,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ Hg²⁺. A esta amostra foram adicionados 10,0 mL de uma solução de cloreto de potássio pH 3,0. A amostra foi mantida em refrigerator e usada depois de 3 dias. Nenhum tratamento prévio da amostra foi realizado antes das medidas voltamétricas.

O Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ contidos na amostra foram determinados por três adições sucessivas das soluções padrões de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio. Os parâmetros otimizados por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV) para determinação simultânea de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio na amostra de água natural foram: intervalo de potencial -1,1 a + 0,4 V (*vs.* ECS), 50 Hz de frequência, 5 mV de incremento de potencial, 50 mV amplitude de pulso e tempo de acumulação de 5 min em -1,1 V.

3.11. Preparação da Amostra e Análise de Mercúrio em Água Natural

Uma amostra com cerca de 500,0 ml de água do lago da Universidade Federal de São Carlos (São Carlos/SP-Brasil) foi coletada em agosto/2006 a 21° 59' 08''S – 47° 52' 58''W. À 100,0 mL desta água foi adicionada uma quantidade conhecida de íons Hg^{2+} suficiente para obter a concentração de 40 nmol L⁻¹. Essa amostra foi acidificada com HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. Então, a amostra foi submetida a irradiação com lâmpada UV de 400 W, por um período de 4 horas, para degradação da matéria orgânica.

Os íons Hg(II) contidos na amostra foram determinados por três adições sucessivas da solução padrão de mercúrio. O experimento envolve 2 etapas: na primeira o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de sílica contendo 10% de grupos mercaptopropil foi imerso em 5,0 mL da amostra de água natural por 15 min em circuito aberto, foi então removido e, finalmente, a detecção dos íons Hg(II) foi realizada em solução KCl 1,0 mol L⁻¹ pH 2,0 por DPASV com as seguintes condições otimizadas: intervalo de potencial -0,6 a +0,3 V (*vs.* Ag/AgCl), velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹, 100 mV de amplitude de pulso.

Como as condições otimizadas um pico de redissolução foi observado em -0,01 V (*vs.* Ag/AgCl), o qual é diretamente proporcional a quantidade de analito previamente acumulado no filme. Depois, este procedimento foi repetido por três sucessivas adições da solução certificada de Hg(II).

3.12. Método Comparativo

Determinações por espectrometria de absorção atômica (AAS) foram realizadas em um espectrofotômetro AAnalyst 100 (Perkin – Elmer), utilizando lâmpada de catodo oco, chama ar-acetileno e comprimento de onda de 324,8 nm para o cobre e 283,3 nm para o chumbo. O Pb(II) e Cu(II) contido nas amostras foram determinados por quatro adições sucessivas das soluções padrões de chumbo e cobre.

O mercúrio foi determinado por espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES), utilizando um espectrômetro Thermo Jarrel Ash-IRIS/AP.

CAPÍ TULO 4 -RESULTADOS e DI SCUSSÃO

4.1. Caracterização da Sílica SBA-15 Organofuncionalizada com Benzotiazol-2tiol

A sílica SBA-15 foi modificada e funcionalizada pela imobilização do ancorante orgânico ligado covalentemente aos grupos silanol da superfície da sílica. Em seguida o agente funcionalizador foi ligado ao ancorante. Após a derivatização, a sílica modificada foi caracterizada por análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica (TG/DTG e DSC), ¹³C-RMN em fase sólida e microscopia eletrônica de varredura.

4.1.1. Análise Elementar

A análise elementar apresentou um aumento na quantidade de carbono e hidrogênio e o surgimento de enxofre após a modificação. Os resultados da análise elementar estão apresentados na Tabela 2 e revelam as mudanças na quantidade de cada elemento após cada etapa de modificação. O teor de carbono foi utilizado para estimar a quantidade de matéria (n) de modificador por 100 g de sílica modificada. Os cálculos apontam para 0,86 mol do modificador por 100 g de sílica após o procedimento de modificação, baseado na porcentagem de carbono.

Tabela 2. Análise elementar (%) e quantidade de matéria para cada elemento por 100 g (n) para sílica SBA-15 original, depois da primeira etapa de modificação (CPSBA) e sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol (BTPSBA)

Amostra	Ν		С		Н		S	
	%	n	%	n	%	n	%	n
Sílica SBA-15	0	0	1,58	0,13	1,47	1,46	0	0
CPSBA	0	0	6,96	0,58	1,93	1,92	0	0
BTPSBA	0,76	0,05	10,30	0,86	2,16	2,14	9,12	0,29

4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho

A espectroscopia na região do IV foi empregada para acompanhar a incorporação de material orgânico em cada etapa de funcionalização da sílica SBA-15. Na região de 1300-2000 cm⁻¹, foi possível observar as mudanças mais significativas, quando o espectro da sílica SBA-15 é comparado com os espectros da sílica contendo o ancorante e organofuncionalizada. O espectro de infravermelho (Fig. 8) confirma a presença dos grupos do benzotiazol-2-tiol ligados à superfície da sílica. As bandas de absorção na região compreendida entre 1600-1700 cm⁻¹ podem ser atribuídas à deformação do grupo OH e vibrações dos grupos Si-OH. A banda na região entre 1435-1410 cm⁻¹ corresponde à deformação dos grupos CH₂-S.

Esses resultados confirmam a organofuncionalização do material.



Figura 8. Espectros na região do infravermelho, após cada etapa de funcionalização da sílica SBA-15:a) sílica SBA-15 de partida;b) 3-cloropropil sílica SBA-15 e c) BTPSBA.

4.1.3. Análise Térmica (TG/DTG e DSC)

A termogravimetria e a calorimetria exploratória diferencial foram usadas para acompanhar a decomposição térmica após cada etapa da funcionalização. As curvas são apresentadas na Figuras 9 e 10, respectivamente.

A curva TG/DTG da sílica SBA-15 pode ser observada na Fig. 9a. Nesta curva nota-se um processo de desidratação que se inicia logo no começo do experimento até 160 °C, com perda de 2,8% de massa inicial. Na sequência, foi observada uma nova perda de massa entre 160-900 °C, com maior intensidade entre 200-400 °C, conforme evidencia curva DTG, atribuída à desidratação dos grupos siloxano vicinais com perda de 1,5%.

A sílica modificada com CPSBA também apresentou desidratação desde o início da curva TG (Fig. 9b), com perda de 3,3% entre 23 e 200 °C. Essa perda de massa não tem estequiometria definida, pois se trata de umidade e apresenta 2 picos na DTG.

Para comparar adequadamente as perdas de massa nas amostras de sílica após modificada, as etapas de decomposição foram normalizadas, descontando-se a perda de massa observada no processo de desidratação e considerando-se a massa do material seco, como massa de partida.

A sílica SBA-15 com cloração da superfície pela reação com CPSBA apresentou uma segunda perda de 7,8% da massa entre 216-473 °C, seguida de uma quarta perda entre 473-893 °C, na qual 4,2% são libertados.

No caso da sílica SBA-15 modificada com benzotiazol-2-tiol (BTPSBA), a curva TG (Fig 9c) nota-se a desidratação, que ocorre com saída de 1,9% entre o início

52

do experimento e 236 °C. Essa perda de massa também foi considerada na normalização das perdas de massa seguinte, pois não foi estequiométrica.

A matéria orgânica presente foi perdida entre 236-457 °C, com perda de 10,0% e na sequencia com novo processo entre 457-991 °C, na qual 4,9% da massa inicial são perdidas.

As perdas de massa crescente após cada etapa de funcionalização mostram que os teores de matéria orgânica aumentaram após cada etapa da síntese, confirmando a incorporação de modificadores.

As curvas DSC são apresentadas na Figura 10. Esses resultados concordam com as curvas TG, em relação ao aparecimento de picos exotérmicos relativos à queima de matéria orgânica ao ar.

As curvas DSC mostram a desidratação, representada por picos endotérmicos em temperaturas menores de 100 °C em todos os casos. Os picos exotérmicos nas curvas da sílica modificada com CPSBA (b) e BTPSBA (c) aparecem respectivamente em 280 °C e 365 °C.



Figura 9. Curvas TG/DTG para sílica SBA-15 não-modificada (**a**), produto da primeira modificação (CPSBA, **b**) e sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol (BTPSBA, **c**).



Figura 10. Curvas DSC para sílica SBA-15 não-modificada (**a**), produto da primeira modificação (CPSBA, **b**) e sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol (BTPSBA, **c**).

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas praticamente não revelaram alterações significativas na morfologia da sílica SBA-15 após modificação. Mesmo depois da reação com 3-(cloropropil)-trimetóxisilano estas mudanças não apareceram como mostram as micrografias na Figura 11.



Figura 11. Micrografias para sílica SBA-15 (A), CPSBA (B) e BTPSBA (C).

4.1.5. Ressonância Magnética Nuclear

O espectro de RMN-¹³C no estado sólido para BTPSBA é apresentado na Figura 12, o qual também contém uma representação da sílica modificada com uma possível atribuição dos carbonos. O espectro apresentou sinais em 10,7; 23,7 e 36,6 ppm, e estes correspondem aos grupos metileno 1, 2 e 3, respectivamente. Átomos de carbono heterocíclicos aparecem em 65,5 e 121,5 ppm (sinais 4 e 5, respectivamente). Portanto, o espectro de RMN mostrou que o processo de funcionalização ocorre principalmente pela ligação do grupo tiol com o 3cloropropiltrimetoxisilano, previamente fixado na sílica matriz. Este fato foi revelado, pois a ligação CH₂-S foi observada no espectro de RMN-¹³C no estado sólido assim como na espectroscopia no IV.



Figura 12. Espectro de RMN-¹³C para BTPSBA em clorofórmio deuterado.

Os resultados aqui descritos sugerem que a organofuncionalização da sílica SBA-15 pode ser alcançada. Isto foi claramente demonstrado pelas técnicas analíticas utilizadas na caracterização do material.

4.2. Caracterização do Filme de Sílica Tiol-funcionalizado

O filme de sílica tiol-funcionalizado foi depositado na superfície do eletrodo de carbono vítreo, por rotação, após deposição das misturas sol-gel na presença do surfactante para obter a camada fina mesoestruturada, processo conhecido em inglês como "*spin-coating*". A formação dos filmes ocorre por Auto-Montagem Induzida por Evaporação (EISA), envolvendo a hidrólise e (co)condensação dos precursores silano

e/ou organosilano na superfície do eletrodo. A caracterização deste material foi realizada usando-se espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, termogravimetria e análise elementar para avaliar a organofuncionalização do sol-gel, enquanto microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram empregadas para caracterizar a superfície do eletrodo modificado com filme de sílica tiol-funcionalizado.

4.2.1. Análise Elementar

A análise elementar apresentou um aumento no teor de carbono e hidrogênio e o surgimento de enxofre após modificação. Sol-gel contendo 10 e 15% de grupos mercaptopropil, de acordo com a fração MPTMS/TEOS no início do sol-gel, foram sintetizados e é possível observar um aumento na quantidade de enxofre no sol-gel contendo 15% de grupos mercaptopropil em relação a 10% MPTMS.

Os resultados da análise elementar são apresentados na Tabela 3 e revelam as alterações na quantidade de cada elemento após a funcionalização. O teor de carbono foi utilizado para estimar a quantidade de matéria de modificador por 100 g de sílica modificada (n) em cada caso. O aumento no teor de carbono e enxofre, quando mais MPTMS foi utilizado, sugeriu que o modificador está sendo incorporado à matriz sol-gel.

Amostra	С		Н		S	
Amostra	%	n	%	n	%	n
Sol-gel	31,18	2,60	6,69	6,64	0	0
Sol-gel/10%MPTMS	34,31	2,86	7,35	7,29	2,56	0,08
Sol-gel/15% MPTMS	35,16	2,93	6,94	6,89	3,86	0,12

Tabela 3. Análise elementar (%) e quantidade de matéria para cada elemento por 100 g (n) para sol-gel, sol-gel funcionalizado com 10% e 15% MPTMS

4.2.2. Espectroscopia no Infravermelho

A Figura 13 apresenta os espectros vibracionais na região do infravermelho do sol-gel (curva a) e sol-gel contendo 15% de MPTMS (curva b). A banda em 3440 cm⁻¹ pode ser atribuída a água adsorvida ou H-ligados aos grupos silanol OH. As bandas em 2922 e 2854 cm⁻¹ são as vibrações assimétrica e simétrica, respectivamente, do CH_2 proveniente do surfactante¹⁰⁰.

Outras bandas compreendidas na região entre 1200 e 500 cm⁻¹ são associadas com Si-O-Si ou Si-OH, ou seja, as bandas de vibração do silício. Por exemplo, a banda em 1080 cm⁻¹ é a vibração assimétrica da ligação Si-O-Si e a banda em 960 cm⁻¹ é devido ao estiramento da ligação Si-OH. Os grupos metóxi do MPTMS são indicados espectralmente pelo decréscimo significativo da intensidade da banda em 960 cm^{-1 101}. A banda em 580 cm⁻¹ é devida a vibração do grupo tiol proveniente do MPTMS.



Figura 13. Espectros na região do infravermelho: a)sol-gel, b)sol-gel contendo 15% de MPTMS.

4.2.3. Difração de raios X

A Figura 14 apresenta os difratogramas de raios X para sílicas mesoporosas com e sem modificação. O sol-gel não-modificado apresenta um difratograma bem definido com um pico de difração em 6,74° e dois picos menores em 10,1° e 13,6° com valores de intensidade de 13,10; 8,73 e 6,52 Å, respectivamente. Depois da organofuncionalização com 15% de MPTMS, uma considerável diminuição na intensidade dos picos no DRX foi observada, provando que a funcionalização ocorreu principalmente dentro dos canais mesoporosos. A difração de raios X, no sol-gel organofuncionalizado, também sugeriu a formação de um arranjo de poros de estrutura hexagonal bem definida, mas também manteve a estrutura do sol-gel sintetizado após a funcionalização¹⁰².



Figura 14. Difratogramas de raios X para: **a**) sol-gel, **b**) sol-gel organofuncionalizado com 15% de MPTMS.

4.2.4. Termogravimetria

Figura 15 apresenta as curvas termogravimétricas do sol-gel (curva a) e sol-gel funcionalizado com 15% MPTMS (curva b). O sol-gel e sol-gel/15% MPTMS apresentaram desidratação desde o início das curvas TG até em torno de 100 °C. Entretanto, as perdas de massa não são estequiométricas. Para comparar as perdas de massa nas amostras as etapas de decomposição foram normalizadas, descontando o processo de desidratação e considerando o material seco como massa de partida. O sol-gel apresentou uma segunda transição entre 249-320 °C, com perda de massa de 52,7% e uma última transição, com perda de massa de 5,9%. O sol-gel/15% MPTMS apresentou uma segunda transição 233-432 °C, com perda de massa de 53,0% e uma última transição, com perda de massa de 7,7%. Como era esperado, as perdas de massa observadas para o sol-gel e o material modificado não mudaram marcadamente. No entanto, o perfil da decomposição na região de queima da matéria orgânica, *c.a.* 200 a

450 °C são bastante diferentes, mostrando que o modificador promoveu mudanças no sol-gel.



Figura 15. Curvas termogravimétricas: a) sol-gel e b) sol-gel funcionalizado com 15% MPTMS.

4.2.5. Microscopia de Força Atômica

As imagens de AFM da superfície do eletrodo modificado apresentaram características não presentes quando comparadas, às do eletrodo de carbono vítreo não modificado, evidenciando que o filme de sílica tiol-funcionalizado afetou a sua topografia. A imagem no eletrodo modificado revelou que o filme formou-se uniformemente na superfície do eletrodo de carbono vítreo, principalmente quando se compara este mesmo filme na superfície de ouro ou platina¹⁰³.



Figura 16. Imagens de AFM: a) eletrodo de carbono vítreo e b) eletrodo de carbono vítreo modificado com filme contendo 15% MPTMS.

4.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura

As micrografias eletrônicas de varredura revelaram alterações significativas na morfologia dos filmes tiol-funcionalizados antes e após a extração do surfactante, como mostram as imagens apresentadas na Figura 17. De acordo com as imagens de AFM, a micrografia do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme mostrou-se uniforme, neste caso, principalmente após a extração do surfactante quando uma superfície lisa foi obtida.



Figura 17. Micrografias do eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de sílica tiolfuncionalizado antes (a) e após (b) extração do surfactante.

Os resultados mostraram que a funcionalização do sol-gel com 3-mercaptopropiltrimetoxisilano pode ser realizada e o eletrodo de carbono vítreo foi modificado com filme de sílica tiol-funcionalizado.
4.3. Avaliação do Desempenho do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Sílica SBA-15 Organofuncionalizada na Determinação de Íons Cádmio¹⁰⁴

O desempenho do eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA, sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol na determinação de íons Cd(II) em águas naturais usando DPASV é descrito nessa sessão. O Cd(0) apresentou um pico de oxidação em -0,85 V (*vs.* ECS) em tampão fosfato pH 3,0 no eletrodo modificado.

Parâmetros tais como potencial de acumulação, tempo de pré-concentração, velocidade de varredura, eletrólito suporte, pH, composição do eletrodo que afetam a corrente de pico voltamétrica foram otimizados e descritos abaixo.

4.3.1. Efeito da velocidade de varredura e amplitude de pulso

As correntes de pico anódico de redissolução para Cd^{2+} foram avaliadas em função da velocidade de varredura entre 5 e 50 mV s⁻¹, e amplitudes de pulso de 15 a 100 mV, no intervalo de potencial -1,1 a -0,6 V (*vs.* ECS) e composição do eletrodo 15% (*m/m*) sílica SBA-15 modificada, 60% (*m/m*) grafite e 25% (*m/m*) de óleo mineral¹⁰⁵. Para este propósito, foi realizada acumulação durante 10 s em -1,1 V, usando-se uma solução de Cd (II) 3,85 × 10⁻⁵ mol L⁻¹, em fosfato 0,10 mol L⁻¹, pH 4,0. Observou-se que a corrente de pico aumenta com o aumento da velocidade de varredura até 10 mV s⁻¹. Em velocidades maiores, ocorrem diminuição e distorção da corrente de pico anódico. Portanto a velocidade de 10 mV s⁻¹ foi utilizada nos próximos estudos. Já a corrente de pico aumenta em amplitude de pulso maiores, assim a melhor amplitude de pulso foi 100 mV. Foram feitos testes acima de 100 mV e obsevou-se que a corrente de pico aumentava, porém há distorção na forma do pico.

4.3.2. Efeito do potencial de acumulação

O efeito de potenciais de acumulação entre -1,4 e -1,0 V foi investigado, nas mesmas condições descritas acima. Então, Cd(0) foi oxidado por voltametria de pulso diferencial a 10 mV s⁻¹ e amplitude de pulso de 100 mV. Foi observado que no potencial de acumulação de -1,0 V ocorre uma diminuição na corrente de pico anódico causada pela redução ineficiente de Cd(II) a Cd(0), na superfície do eletrodo. No intervalo entre -1,4 e -1,1 V a maior corrente pico anódico foi observada em -1,1 V. Assim, o potencial de acumulação de -1,1 V foi utilizado nas próximas análises, com a vantagem de minimizar a possibilidade de reduzir espécies interferentes em potenciais mais negativos.

4.3.3. Efeito do tempo de pré-concentração

A dependência das correntes de pico anódico com o tempo de pré-concentração da solução contendo 3,85 x 10^{-5} mol L⁻¹ Cd(II) descrita acima, também foi investigada. As correntes de pico anódico aumentam com o aumento do tempo de pré-concentração entre 0 e 120 s. Acima deste tempo se tornam praticamente constantes, provavelmente devido à saturação da superfície do eletrodo^{106,107}. Para as próximas medidas voltamétricas foi escolhido o tempo de acumulação de 120 s.

4.3.4. Efeito da composição do eletrodo

O efeito da composição do eletrodo modificado com BTPSBA foi avaliado usando DPASV, em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, pH 4,0 contendo 3,85 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ Cd(II), conforme apresentado na Figura 18. A corrente de pico anódico aumentou com incremento de sílica SBA-15 modificada na pasta até 15% (*m/m*) certamente pela presença do modificador. Para quantidades acima de 15% (*m/m*) de BTPSBA a corrente de pico anódico diminui significativamente. Isso se deve ao decréscimo do teor de grafite na pasta e, consequentemente, à redução da quantidade da fase condutora na superfície do eletrodo. De acordo com estes resultados a composição do eletrodo de 15% (*m/m*) BTPSBA, 60% (*m/m*) grafite e 25% (*m/m*) óleo mineral, continuou sendo usada nos estudos subsequentes.



Figura 18. Efeito da composição do eletrodo de pasta de carbono modificado com 10, 15, 20 e 25% BTPSBA (m/m) na corrente de pico de redissolução anódica do Cd(II). Velocidade de varredura 10 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 100 mV, potencial e tempo de acumulação -1,1 V, 120 s e intervalo de potencial -1,1 a -0,6 V (*vs.* ECS).

4.3.5. Efeito do eletrólito suporte e pH

O comportamento voltamétrico do eletrodo modificado foi avaliado em quatro diferentes eletrólitos suporte: tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, acetato 0,10 mol L⁻¹, cloreto de potássio 0,10 mol L⁻¹ e nitrato de potássio 0,10 mol L⁻¹ ajustando-se o pH para 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0. Picos voltamétricos foram observados em soluções tampão fosfato, tampão acetato e cloreto de potássio. Entretanto o maior valor de corrente de pico, assim como a melhor definição, foram observados em tampão fosfato, portanto este eletrólito continuou sendo utilizado nos próximos experimentos.

O efeito do pH na resposta voltamétrica do eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA foi estudado em uma faixa de pH entre 2,0 a 6,0 em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ contendo 3,85 x 10^{-5} mol L⁻¹ de Cd(II) e é apresentado na Figura 19. A corrente de pico anódica aumenta no intervalo de pH 2,0 a 3,0, atingindo o máximo de corrente em pH 3,0. No intervalo de pH 4,0 a 6,0 a corrente decresce significativamente.



Figura 19. Efeito do pH na corrente de pico anódico (£) e potencial (**I**) do eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA de $3,85 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ Cd(II) em solução 0,10 mol L⁻¹ tampão fosfato. Intervalo de potencial: -1,1 a -0,6 V (*vs*.ECS); tempo de acumulação 120 s, velocidade de varredura 10 mV s⁻¹ e amplitude de pulso de 100 mV.

Provavelmente em meio mais ácido o ligante conta com a concentração da forma protonada, suficiente para comprometer a complexação, e em pH maiores a hidrólise do metal parece prejudicar a acumulação na superfície eletrodo.

O potencial de pico anódico também é dependente do pH. Conforme o pH aumenta os potenciais de pico mudam para valores mais anódicos. O coeficiente angular de -26 mV por unidade de pH sugere um processo de oxidação envolvendo 2e⁻ para cada próton na faixa de pH 2-6.

O Esquema 3 mostra a representação do mecanismo de pré-concentração e redissolução de Cd^{2+} na superfície do eletrodo modificado, proposto com base na depedência das correntes de pico anódico com o pH, que sugerem um processo baseado na competição entre o próton e o cádmio pelo núcleo ligante do modificador.



Esquema 3. Proposta para o mecanismo de pré-concentração e redissolução de Cd²⁺ na superfície do eletrodo modificado com BTPSBA.

4.3.6. Comparação do comportamento voltamétrico dos íons cádmio nos eletrodos de pasta de carbono

A Fig. 20 apresenta os voltamogramas obtidos por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial com eletrodos de pasta de carbono sem modificação, modificado com sílica SBA-15 e modificado com BTPSBA em tampão fosfato 0,10 mol L^{-1} , pH 3,0. Nenhum pico foi observado no intervalo de potencial entre -1,1 e -0,6 V (*vs.* ECS) em tampão fosfato, utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA (curva a).

Entretanto, quando o processo de acumulação é realizado por 120s em -1,1 V na solução contendo 3,85 x 10^{-5} mol L⁻¹ de Cd²⁺, no eletrodo de pasta de carbono sem modificação (curva b), observou-se um pico anódico no potencial de -0,81 V; enquanto no eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 (curva c) surgiu um pico em -0,82 V e no eletrodo de pasta de carbono modificado com

BTPSBA (curva d) o pico de oxidação do Cd^{2+} aparece em -0,85 V, com corrente de pico anódico mais intensa em comparação com as correntes observadas nos outros eletrodos. Considerando-se as correntes de pico observadas na curva **c** (eletrodo modificado com sílica SBA-15) e **d** (eletrodo modificado com BTPSBA), nota-se um ganho de corrente da ordem de 12-13%.

O aumento da corrente de pico anódica no eletrodo modificado demonstra que a presença de BTPSBA torna-se importante no processo de acumulação dos íons cádmio na superfície do eletrodo, com vantagens no sinal analítico.



Figura 20. Voltamogramas obtidos por DPASV a 25 °C, velocidade de varredura 10 mV s⁻¹ e amplitude de pulso 100 mV para (**a**) eletrodo modificado com BTPSBA na presença de somente solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ pH 3,0, (**b**) eletrodo sem modificação na presença de 3,85 x 10^{-5} mol L⁻¹ Cd²⁺, (**c**) eletrodo modificado com a sílica SBA-15 na presença de 3,85 x 10^{-5} mol L⁻¹ Cd²⁺ (**d**) eletrodo modificado com BTPSBA na presença de 3,85 x 10^{-5} mol L⁻¹ Cd²⁺ (**d**) eletrodo modificado com BTPSBA na presença de 3,85 x 10^{-5} mol L⁻¹ Cd²⁺. Intervalo de potencial -1,1 a -0,6 V e tempo de acumulação 120 s.

4.3.7. Curva analítica, precisão, limite de detecção nas soluções tampão

A curva analítica para Cd²⁺ apresentada na Fig. 21 foi obtida com os parâmetros otimizados resumidos na Tabela 4. A corrente de pico anódico para o eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA foi linearmente proporcional à concentração de Cd²⁺ na região de 1,0 a 10,0 μ mol L⁻¹, com limite de detecção de 4,5 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ (considerando LD = 3 vezes o sinal do branco/coeficiente angular¹⁰⁸). A equação de regressão linear (detalhe na Fig. 21) é:

$$I_{pa} = -2,27 \times 10^{-6} + 12,12 [Cd^{2+}]; r = 0,998; n=6$$
(1)

Para concentrações de Cd^{2+} acima de 20,0 µmol L^{-1} ocorreu um desvio da linearidade, provavelmente devido à saturação dos sítios ativos na superfície eletrodo.

O eletrodo apresentado pode ser utilizado sem renovação ou reativação da superfície e com tempo de pré-concentração relativamente baixo, quando comparado com outros métodos.

Tabela 4. Parâmetros otimizados para determinação de Cd²⁺, usando eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA em voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial

Parâmetros	Valor otimizado
Velocidade de varredura	10 mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	100 mV
Potencial de acumulação	-1,1 V (vs. ECS)
Tempo de pré-concentração	120 s
Composição do eletrodo	15% (<i>m/m</i>) BTPSBA, 60% (<i>m/m</i>) grafite e 25% (<i>m/m</i>) óleo mineral
Eletrólito suporte e pH	0,10 mol L ⁻¹ tampão fosfato e pH 3,0



Figura 21. Curva analítica para Cd²⁺ obtida com as condições descritas na Tabela 4.

4.3.8. Interferentes

A influência de Zn(II), Pb(II), Cu(II), Co(II) e Mn(II) na corrente de pico anódico do Cd(II) foi avaliada e os resultados são apresentados na Tabela 5. Grande supressão na corrente de Cd(II) é observada na presença de Cu(II), Co(II) e Pb(II), os quais, quando presentes, diminuem significativamente a corrente de pico anódico dos íons cádmio. Porém a influência foi constante em qualquer concentração investigada. O forte efeito negativo de Cu(II) pode estar relacionado a uma interação preferencial com os grupos do benzotiazol-2-tiol organofuncionalizado na sílica, de acordo com o mecanismo proposto no Esquema 3. O Zn(II) e Mn(II) apresentaram uma interferência negativa menor.

Interferente	Concentração / 10 ⁻⁵ mol L ⁻¹	(%) do sinal Cd(II)*
Cu ²⁺	1,0	30,3
	2,0	15,3
	4,0	7,85
Pb^{2+}	1,0	75,4
	2,0	64,0
	4,0	58,4
Zn^{2+}	1,0	94,9
	2,0	80,3
	4,0	77,0
Mn^{2+}	1.0	95.9
	2.0	91.1
	4,0	87,9
Co^{2+}	1.0	78.3
	2.0	71.0
	4,0	62,8

Tabela 5. Efeito de alguns cátions divalentes no sinal de 3,85 x 10^{-5} mol L⁻¹ Cd(II) com as condições otimizadas por DPASV, quando comparado com a solução que não contem o interferente

* em relação a 3,85 x 10^{-5} mol L⁻¹ Cd(II) em solução 0,10 mol L⁻¹ tampão fosfato pH 3,0, sem interferente

Desta forma conclui-se que o método é sujeito a interferências, no entanto, o surgimento de picos sugere que a análise de alguns desses cátions pode ser realizada, além da possibilidade de determinação do Cd²⁺, usando procedimento de adição de padrão, nessas amostras.

4.3.9. Análise de cádmio em água de poço

O eletrodo proposto foi aplicado na determinação de Cd²⁺ em amostras de água de poço artificialmente adicionada, utilizando DPASV. O resultados obtidos utilizando o método de adição de padrão são apresentados na Tabela 6.

Recuperações entre 95,6 e 97,7% de Cd^{2+} em amostras de água do poço (n=3) foram obtidas para 2,99, 4,96, 8,92, 14,78 µmol L⁻¹ de Cd^{2+} adicionados em cada

amostra, conforme mostra a Tabela 7. De acordo com o t-Student não houve diferenças significativas entre os valores de concentrações calculados e adicionados em nível de confiança de 95%, indicando que o eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA pode ser utilizado na determinação voltamétrica de Cd²⁺ em amostras de água.

Repetição	Íons Cád	$\mathbf{E_r}\left(\frac{6}{2}\right)^*$	
	Adicionado	Determinado	
1	2,00	2,03	+1,5
2	2,00	1,91	-4,5
3	2,00	1,95	-2,5
		Média = 1,96 ± 0,06	-

Tabela 6. Determinação de Cd²⁺ em amostras de água de poço pelo método proposto

 $*E_r$ = erro relativo = adicionado *vs.* calculado utilizando o método voltamétrico proposto

quatro adições de Cd(II)

Tabela 7. Resultados dos experimentos de recuperação em amostras de água do poço para

Adicionado / mmol L ⁻¹	Determinado / mmol L ⁻	% Recuperação = Calc/Adic x 100
	1	
2,99	$2,92\pm0,05$	97,7
4,96	$4{,}74\pm0{,}06$	95,6
8,92	$8{,}55\pm0{,}08$	95,9
14,78	$14,\!74\pm0,\!03$	96,4
	-	Média = 96,4 ± 0,9

Embora interferências tenham sido encontradas para os cátions investigados acima, observou-se que as espécies presentes em água de poço não interferiram na determinação de Cd²⁺ na matriz analisada, com base no procedimento de adição de padrão. A quantidade dos outros cátions metálicos encontrados na água, usando espectrometria de absorção atômica em chama, é apresentada na Tabela 8.

Cátion Metálico	Concentração / mol ${L^{-1}}^*$
Fe ³⁺	3,52 x 10 ⁻⁷
Zn^{2+}	3,01 x 10 ⁻⁷
Al ³⁺	ND^*
Cu ²⁺	ND^*
Na^+	1,40 x 10 ⁻⁴
\mathbf{K}^+	2,60 x 10 ⁻⁵
Mg^{2+}	4,90 x 10 ⁻⁵
Ca ²⁺	3,33 x 10 ⁻⁴

Tabela 8. Concentrações de metais em água do poço

*ND= não detectado

Observou-se que a sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol pode ser usada na preparação de eletrodos de pasta de carbono como uma das aplicações de materiais nanoestrururados modificados, sendo a determinação de Cd²⁺ aqui apresentada um exemplo desta possibilidade.

Embora o sinal do eletrodo modificado mostrou-se influenciado pelos interferentes e pH, reprodutibilidade pode ser alcançada utilizando DPASV em amostras de água natural, de acordo com os testes de recuperação.

4.4. Avaliação do Eletrodo de Pasta de Carbono Modificado com Sílica SBA-15 Organofuncionalizada na Determinação de Chumbo, Cobre e Mercúrio¹⁰⁹

O desempenho do eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 nanoestruturada organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol (BTPSBA) na determinação de íons Pb(II), Cu(II) e Hg(II) em águas naturais e cachaça é descrito, baseado em DPASV. O Pb(II), Cu(II) e Hg(II) foram pré-concentrados na superfície do eletrodo modificado pela complexação com benzotiazol-2-tiol e reduzidos em potencial negativo. Três picos de redissolução aparecem nos voltamogramas nos potenciais de -0,48 V, -0,03V e +0,36 V em relação ao ECS, e foram atribuídos ao Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg²⁺, respectivamente, demonstrando a possibilidade da determinação de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg²⁺. Parâmetros voltamétricos que afetam a corrente de pico foram otimizados conforme se descreve abaixo.

4.4.1. Efeito da velocidade de varredura e amplitude de pulso

As correntes de pico anódica para chumbo, cobre e mercúrio foram avaliadas em função da velocidade de varredura entre 5 e 50 mV s⁻¹ e amplitudes de pulso de 15 a 100 mV. Para este propósito, a pré-concentração de $3,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Pb(II), Cu(II) e Hg(II) em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, pH 3,0, foi realizada durante 15 s, no eletrodo composto por 15% (*m/m*) BTPSBA, 60% (*m/m*) grafite e 25% (*m/m*) de óleo mineral¹⁰⁴. A velocidade de varredura de 25 mV s⁻¹ foi escolhida, pois apresentou maiores correntes de pico anódico para Pb(II) e Cu(II). Para Hg(II) a velocidade de varredura com maior corrente voltamétrica foi de 5 mV s⁻¹, entretanto a diferença em relação a velocidade de 25 mV s⁻¹ não foi significativa. Então, a velocidade de 25 mV s⁻¹ foi utilizada nos experimentos seguintes.

A corrente de pico aumentou em maiores amplitudes de pulso até 100 mV.

4.4.2. Efeito do potencial de acumulação

Potenciais de acumulação entre -1,3 e -0,7 V foram investigados, nas mesmas condições descritas acima. Assim, Pb(0), Cu(0) e Hg(0) foram oxidados por DPASV a 25 mV s⁻¹ e amplitude de pulso de 100 mV. Foi observado que no potencial de acumulação de -0,7 V, ocorreu uma diminuição na corrente de pico anódico causada pela redução ineficiente de Pb(II) a Pb(0), na superfície do eletrodo. No intervalo entre -1,3 e -0,8 V a maior corrente pico anódico foi observada em -0,8 V. Então, o potencial de acumulação de -0,8 V foi utilizado nos estudos seguintes.

4.4.3. Efeito do tempo de pré-concentração

A dependência das correntes de pico anódica com o tempo de pré-concentração da solução contendo 3,0 x 10^{-5} mol L⁻¹ Pb(II), Cu(II) e Hg(II) também foram avaliadas. As correntes de pico anódica aumentaram com o aumento do tempo de pré-concentração entre 0 e 180 s e acima deste tempo se tornam praticamente constantes, devido à saturação da superfície do eletrodo^{106,107}. Portanto, nas próximas medidas voltamétricas foi escolhido o tempo de acumulação de 180 s.

4.4.4. Efeito da composição do eletrodo

O efeito da composição do eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA foi avaliado por DPASV usando solução contendo 3,0 x 10^{-5} mol L⁻¹ de Pb(II), Cu(II) e Hg(II), em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, pH 3,0, nas condições otimizadas descritas acima (Fig. 22). As correntes de pico anódica para Pb(II) e Cu(II) aumentaram com incremento na quantidade de sílica SBA-15 modificada na pasta até 15% (m/m). Para quantidades acima de 15% (m/m) BTPSBA as correntes de pico anódico diminuem significativamente. Para Hg(II), a corrente de pico foi praticamente constante até 20% e decresce quando mais de 20% (sílica modificada, m/m) é utilizada na preparação dos eletrodos. De acordo com estes resultados a composição do eletrodo de 15% (m/m) BTPSBA, 60% (m/m) grafite e 25% (m/m) óleo mineral, continuou sendo usada nos estudos subsequentes.



Figura 22. Efeito da composição do eletrodo de pasta de carbono modificado com 10, 15, 20 e 25% BTPSBA (m/m) nas correntes obtidas com velocidade de varredura 25 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 100 mV, potencial e tempo de acumulação -0,8 V, 180 s e intervalo de potencial -0,8 a +0,6 V (vs. ECS) em soluções 3,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de Pb(II), Cu(II) e Hg(II).

O comportamento é parecido com o que foi descrito para o caso anterior do Cd^{2+} e pode ser explicado da mesma forma, ou seja, até 15% de sílica no eletrodo

melhora a resposta, porém teores mais elevados prejudicaram a resposta pela diminuição da fase condutora.

4.4.5. Efeito do eletrólito suporte e pH

O comportamento voltamétrico do eletrodo modificado foi avaliado em diferentes eletrólitos suporte como soluções tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, acetato 0,10 mol L⁻¹, cloreto de potássio 0,10 mol L⁻¹, nitrato de potássio 0,10 mol L⁻¹ e perclorato de sódio 0,10 mol L⁻¹ com pH ajustado para 2,0; 3,0; 4,0; 5,0 e 6,0. Picos voltamétricos foram observados em todos estes eletrólitos. Entretanto, em solução tampão fosfato as correntes de pico anódica foram maiores e picos mais definidos foram observados para Pb(II) e Cu(II). Para Hg(II), em solução acetato foi observada maior corrente de pico anódica, porém este eletrólito apresentou menores correntes de pico para Pb(II) e Cu(II). Portanto, solução tampão fosfato foi utilizada nos estudos seguintes. A hipótise de precipitação dos fosfatos ficou descartada, considerando os níveis de concentração utilizados.

O efeito do pH na resposta voltamétrica do eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada foi estudado em uma faixa de pH entre 2,0 e 6,0 em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ contendo 3,0 x 10^{-5} mol L⁻¹ de Pb(II), Cu(II) e Hg(II). A corrente de pico anódica para Pb²⁺ aumenta no intervalo de pH 2,0 a 3,0, atingindo o máximo de corrente em pH 3,0. No intervalo de pH 4,0 a 6,0 a corrente decresce. Para Cu²⁺, a corrente de pico anódico aumenta no intervalo de pH 2,0 - 4,0, e o máximo de corrente de pico foi observado em pH 4,0. Para Hg²⁺, a corrente de pico anódico aumenta no intervalo de pH 2,0 - 4,0, e o máximo de corrente de pico foi observado em pH 4,0. Para Hg²⁺, a corrente de pico anódica foi praticamente constante quando o pH é trocado de 2,0 para

3,0 e decresce no intervalo de pH 4,0-6,0. Assim, solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ pH 3,0 continuou sendo utilizada nos próximos experimentos. A competição com o próton explicaria as menores correntes em pH baixo e a hidrólise dos cátions as menores correntes em pH mais elevado.

4.4.6. Comparação do comportamento voltamétrico de Pb(II), Cu(II) e Hg(II) nos eletrodos de pasta de carbono

A Fig. 23 apresenta os voltamogramas obtidos por DPASV com eletrodos de pasta de carbono sem modificação, modificado com sílica SBA-15 e modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada em tampão fosfato 0,10 mol L^{-1} , pH 3,0. Nenhum pico foi observado no intervalo de potencial de -0,8 a +0,6 V (*vs.* ECS) em tampão fosfato utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA (curva a).

Entretanto, quando o processo de acumulação é feito por 180s em -0,8 V na solução contendo 3,0 x 10^{-5} mol L⁻¹ de Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺, no eletrodo de pasta de carbono sem modificação (curva b) picos bem definidos podem ser observados nos voltamogramas em -0,60 V (Pb²⁺), +0,07 V (Cu²⁺) e +0,46 V (Hg²⁺).

A mesma solução exibe picos em -0,50 V (Pb^{2+}), -0,03 V (Cu^{2+}) e +0,38 V (Hg^{2+}), quando a sílica SBA-15 (curva c) é utilizada na modificação do eletrodo. No eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA (curva d) picos de oxidação aparecem em -0,48 V (Pb^{2+}), -0,03 V (Cu^{2+}) e +0,36 V (Hg^{2+}), com maior intensidade das correntes anódica, em comparação as correntes observadas nos outros eletrodos. O aumento das correntes de pico anódico no eletrodo modificado demonstra que o BTPSBA desempenha um papel importante na processo de acumulação de Pb(II),

Cu(II) e Hg(II) na superfície do eletrodo com algumas vantagens no sinal analítico. Como o ligante apresenta forte interação com os íons Pb^{2+110} , o sinal analítico para este cátion é maior do que a observada para Cu²⁺. Para o Hg²⁺ também se observa ganho significativo de corrente.



Figura 23. Voltamogramas obtidos por DPASV, velocidade de varredura 25 mV s⁻¹ e amplitude de pulso 100 mV para (**a**) eletrodo modificado na presença de somente solução tampão fosfato 0,10 mol L^{-1} , pH 3,0, (**b**) eletrodo sem modificação na presença de 3,0 x 10⁻⁵ mol L^{-1} de Pb(II), Cu(II) e Hg(II), (**c**) eletrodo modificado com a sílica SBA-15 na presença de 3,0 x 10⁻⁵ mol L^{-1} de Pb(II), Cu(II) e Hg(II) e Hg(II) e (**d**) eletrodo modificado com BTPSBA na presença de 3,0 x 10⁻⁵ mol L^{-1} de Pb(II), Cu(II) e Hg(II).

4.4.7. Curva analítica, precisão e limite de detecção nas soluções tampão

As curvas analíticas para Pb(II), Cu(II)e Hg(II) são apresentadas na Fig. 24, as quais foram obtidas com as condições otimizadas resumidas na Tabela 9. Usando tais parâmetros, curvas analíticas foram lineares nos intervalos de concentração de 3,0 a

70,0 x 10^{-7} mol L⁻¹ (Pb²⁺), 8,0 a 100,0 x 10^{-7} mol L⁻¹ (Cu²⁺) e 2,0 a 10,0 x 10^{-6} mol L⁻¹ (Hg²⁺), com limites de detecção de 4,0 x 10^{-8} mol L⁻¹ (Pb²⁺), 2,0 x 10^{-7} mol L⁻¹ (Cu²⁺) e 4,0 x 10^{-7} mol L⁻¹(Hg²⁺), considerando LD = 3 vezes o sinal do branco/coeficiente angular¹⁰⁸. As equações das retas obtidas foram:

$$I_{pa} = 2,24x10^{-6} + 17,1[Pb^{2+}]; r = 0,996; n=7$$
(1)

$$I_{pa} = 8,30 \times 10^{-6} + 5,23 [Cu^{2+}]; r = 0,998; n=6$$
(2)

$$I_{pa} = 9,19x10^{-6} + 4,92[Hg^{2+}]; r = 0,999; n=5$$
(3)

Tabela 9. Parâmetros otimizados para determinação de Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ usando eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA em DPASV

Parâmetros	Valor Otimizado
Velocidade de varredura	25 mV s ⁻¹
Amplitude de pulso	100 mV
Potencial de acumulação	-0,8 V (vs. ECS)
Tempo de pré-concentração	180 s
Composição do eletrodo	15% (<i>m/m</i>) BTPSBA, 60% (<i>m/m</i>) grafite e 25% (<i>m/m</i>) óleo mineral
Eletrólito suporte e pH	0,10 mol L ⁻¹ solução tampão fosfato e pH 3,0



Figura 24. Curvas analítica obtidas com as condições descritas na Tabela 9 e voltamogramas de pulso diferencial para: a) 2,0; b) 3,0; c) 5,0; d) 6,0 μ mol L⁻¹ de Pb(II), Cu(II) e Hg(II), todos na mesma concentração.

O eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA pode ser utilizado sem renovação ou reativação da superfície entre determinações sucessivas e com tempo de pré-concentração relativamente baixo. Novamente, é possível observar a sensibilidade para o chumbo, cobre e mercúrio nesta ordem decrescente. Os limites de detecção são baixos o suficiente para determinar Cu^{2+} e Pb²⁺ na quantidade máxima admitida pela Legislação Brasileira em amostras de água natural (7,8 µg L⁻¹ de cobre e 0,210 mg L⁻¹ de chumbo) e cachaça (5 mg L⁻¹ de cobre e 200 µg L⁻¹ de chumbo)^{111,112}. O LD para o mercúrio é mais elevado do que a quantidade permitida para análise em amostras de água natural (1,8 µg L⁻¹).

4.4.8. Interferentes

A influência de Zn(II), Co(II), Cd(II) e Mn(II) nas correntes de pico anódica do Pb(II), Cu(II) e Hg(II) foi avaliada e os resultados são apresentados na Tabela 10. Todos os interferentes aumentaram o sinal de Pb(II). Íons cádmio em menores concentrações e Zn(II) provocaram um aumento no sinal de cobre. Por outro lado, quantidades maiores de íons cádmio, assim como cobalto e manganês diminuiram o sinal de cobre.

O sinal de Hg(II) diminuiu na presença de Zn(II) e Co(II) e aumentou na presença de Cd(II) e Mn(II).

Estes efeitos devem ser relacionados com as interações dos íons metálicos com o modificador. As mudanças no comportamento de Cu^{2+} , na presença de diferentes concentrações Cd^{2+} e Mn^{2+} , poderiam ser explicadas pela facilidade de deposição do analito na presença de baixas concentrações do interferente e uma competição pelos sítios ativos em maiores quantidades do interferente.

Isto significa que todos os cátions avaliados interferiram positivamente ou negativamente na resposta de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} . Contudo, nas matrizes analisadas, água natural e cachaça Sant`Antonio, o procedimento adição de padrão permitiu que a determinação simultânea dos analitos fosse realizada com sucesso, conforme descrito abaixo.

Interferente	Concentração/ mmol L ⁻¹	Recuperação/ % Pb(II) Cu(II)		Hg(II)
		-~()		8()
Zn ²⁺	2,5	116	132	84,2
	5,0	219	157	72,8
	10,0	271	154	87,9
Co ²⁺	2,5	116	85,3	88,6
	5,0	147	76,5	85,0
	10,0	157	81,8	93,5
Cd^{2+}	2,5	147	113	128
	5,0	202	90,9	157
	10,0	237	90,5	139
Mn ²⁺	2,5	118,0	86,2	124,9
	5,0	158,2	77,5	128,7
	10,0	178,6	70,5	121,2

Tabela 10. Efeito de alguns cátions divalentes no sinal de 5,0 μ mol L⁻¹ de Pb(II). Cu(II) e Hg(II) em solução fosfato pH 3,0, com as condições otimizadas por DPASV

4.4.9. Análise de chumbo, cobre e mercúrio em água natural

O eletrodo proposto foi aplicado na determinação de Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em amostras de água de poço, utilizando DPASV. O resultados obtidos utilizando o método adição de padrão são apresentados na Tabela 11. Recuperações entre 91,5 e 104,0% de Pb(II), 97,0 e 109,0% de Cu(II) e 95,5 e 102,7% de Hg(II) em amostras de água natural (n=3) foram obtidas, para 0,99; 2,00; 2,99 µmol L⁻¹ de Pb(II), Cu(II) e Hg(II) adicionados a cada amostra. Não houve diferenças significativas entre as concentrações encontradas e adicionadas nas amostras de água do poço, indicando que o eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA pode ser utilizado na determinação simultânea de chumbo, cobre e mercúrio em amostras de água, sob condições otimizadas e utilizando o método adição de padrão.

Tabela 11. Resultados obtidos para determinação de chumbo, cobre e mercúrio em amostra de água^a pelo método proposto (DPASV) e pelo procedimento AAS e ICP-OES

Repetição	Pb ²⁺ /mm	nol L ⁻¹	Er relati	ros vos/%	Cu ²⁺ /mm	ol L ⁻¹	E relat	rros tivos%	Hg ²⁺ /n	nmol L ⁻¹	Er relati	ros vos/%
	DPASV	AAS	$ \mathbf{E}_1 ^{\mathbf{b}}$	$ \mathbf{E}_2 ^{\mathbf{c}}$	DPASV	AAS	$ \mathbf{E}_1 ^{\mathbf{b}}$	$ \mathbf{E}_2 ^{\mathbf{c}}$	DPASV	ICP-OES	$ \mathbf{E}_1 ^{\mathbf{b}}$	$ \mathbf{E}_2 ^{\mathbf{d}}$
1	1,95		2,5	8,5	2,01		0,5	6,5	2,06		3,0	4,0
2	2,07	2,13	3,5	2,8	1,96	2,15	2,0	8,8	2,08	1,98	4,0	5,1
3	2,02		1,0	5,2	2,07		3,5	3,7	1,85		7,5	6,6
4	1,96		2,0	8,0	1,91		4,5	11,2	1,99		0,5	0,5
Média \pm sd	$2,00 \pm 0,$,06			$1,99 \pm 0$,07	-		$2,0 \pm 0,1$			

^a valor adicionado para Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺: 2 μmol L⁻¹

^b E₁: DPASV vs. adicionado (DPASV - adicionado/adicionado) x 100%

^c E₂: DPASV vs. AAS (DPASV - AAS/AAS) x 100%

^d E₂: DPASV vs. ICP-OES (DPASV - ICP-OES/ICP-OES) x 100%

Todos os resultados são concordantes no intervalo de confiança de 95% de acordo com teste t-student.

4.4.10. Análise de chumbo, cobre e mercúrio em cachaça

O eletrodo de pasta de carbono modificado com BTPSBA também foi aplicado na determinação de Pb(II), Cu(II) e Hg(II), em cachaça por DPASV. O teor de cobre na cachaça Sant`Antonio foi determinado previamente usando espectroscopia de absorção atômica (AAS) tendo sido determinado o valor de 3,97 mg L⁻¹ de íons cobre. A análise foi feita pelo Laboratório para o Desenvolvimento da Química de Aguardente do IQSC/USP, e este valor foi comparado com o método proposto. Já o Pb(II) e Hg(II) foram intencionalmente adicionados na mesma amostra de cachaça.

Os resultados obtidos utilizando o método adição de padrão são apresentados na Tabela 12. Recuperações entre 94,0 e 102,4% de Pb(II), 94,5 e 102,0% de Cu(II) e 93,0 e 105,0% de Hg(II) nas amostras de cachaça (n=3) foram obtidos, para 2,00; 3,92; 5,77 μ mol L⁻¹ de Pb(II), Cu(II) e Hg(II) adicionados, respectivamente, em cada amostra. Os resultados concordam com os valores adicionados (Pb²⁺ e Hg²⁺) e determinados por AAS (Cu²⁺) em 95% de confiança de acordo com o teste t-Student.

Tabela 12. Resultados para determinação de chumbo, cobre e mercúrio em amostra de cachaça^a pelo método proposto (DPASV) e pelo procedimento AAS e ICP-OES

Repetição	Pb ²⁺ /mmol L ⁻¹		Er relati	ros vos/%	Cu ²⁺ /mn	nol L ⁻¹	Erro relativo/%	Hg ²⁺ /	mmol L ⁻¹	Er relati	ros vos/%
	DPASV	AAS	$ \mathbf{E}_1 ^{\mathbf{b}}$	$ \mathbf{E}_2 ^{\mathbf{c}}$	DPASV	AAS	$ \mathbf{E}_2 ^{\mathbf{c}}$	DPASV	ICP-OES	$ \mathbf{E}_1 ^{\mathbf{b}}$	$ \mathbf{E}_2 ^{\mathbf{d}}$
1	5,3		1,9	0	59,3		5,0	5,0		3,8	2,0
2	4,9	5,3	5,7	7,5	64,1	62,4	2,7	5,3	4,9	1,9	8,2
3	5,1		1,9	3,8	64,1		2,7	5,0		3,8	2,0
Média ± sd	$5,1 \pm 0,2$	2	_		62 ± 3			$5,1 \pm 0,$	2	_	

^{**a**} valor adicionado para Pb^{2+} e Hg^{2+} : 5,2 µmol L⁻¹

^b E₁: DPASV vs. adicionado (DPASV - adicionado/adicionado) x 100%

^c E₂: DPASV vs. AAS (DPASV - AAS/AAS) x 100%

^d E₂: DPASV vs. ICP-OES (DPASV - ICP-OES/ICP-OES) x 100%

O uso da sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol na preparação de eletrodos de pasta de carbono modificados, mostrou ser uma alternativa interessante na determinação de chumbo, cobre e mercúrio em amostras de cachaça (Sant`Antonio) e água natural em concentrações da ordem de μ mol L⁻¹.

As regiões lineares de 3,0-70,0 × 10^{-7} mol L⁻¹ (Pb²⁺), 8,0-100,0 × 10^{-7} mol L⁻¹ (Cu²⁺) e 2,0-10,0 × 10^{-6} mol L⁻¹ (Hg²⁺) são extensas e limites de detecção inferiores em

relação à métodos potenciométricos foram observados^{113,114}. Estes valores são semelhantes aos relatados por outros autores usando voltametria de redissolução^{115,116}.

Alguns procedimentos têm sido propostos para a determinação de chumbo, cobre e mercúrio com limites de detecção menores, porém, estes procedimentos utilizam tempos de deposição longos^{117,118}. Assim, a considerável sensibilidade e seletividade para chumbo(II), cobre(II) e mercúrio(II) pode ser útil para análise de rotina. Um longo prazo de estabilidade também foi obtido uma vez que um único eletrodo foi utilizado durante todo o trabalho experimental aqui descrito. A interferência de outros cátions parece ser minimizada usando o método adição de padrão.

4.5. Determinação de Íons Cádmio, Chumbo, Cobre e Mercúrio Usando Eletrodo Compósito Grafite-Poliuretana Modificado com Sílica SBA-15 Nanoestruturada Organofuncionalizada¹¹⁹

Um novo sensor foi desenvolvido para a detecção de íons cádmio, chumbo, cobre e mercúrio, utilizando voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial e onda quadrada (DPASV e SWASV) no eletrodo compósito grafite-poliuretana (PU) modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol. Os íons de metais foram pré-concentrados na superfície do eletrodo modificado em -1,1 V *vs* ECS os quais são complexados com benzotiazol-2-tiol, reduzidos, e então, reoxidados. As condições otimizadas por DPASV e SWASV permitiram conduzir limite de detecção nanomolar para chumbo e determinação de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ em águas naturais, conforme descrito abaixo.

Curvas de DPASV e SWASV da solução fosfato 0,10 mol L⁻¹, pH 3,0, contendo $1,0 \ge 10^{-5}$ mol L⁻¹ Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺, mostraram quatro picos anódicos em -0,76 V (Cd²⁺), -0,53 V(Pb²⁺), -0,04 V (Cu²⁺) e +0,23 V (Hg²⁺) *vs*. ECS. Parâmetros tais como potencial de acumulação, amplitude de pulso, velocidade de varredura, frequência que afetam a corrente de pico voltamétrica foram otimizados antes da determinação simultânea destes cátions e são apresentados na Tabela 13.

Estudos preliminares foram realizados em solução tampão fosfato, a fim de ter um melhor controle do pH. No entanto, as determinações foram realizadas em solução KCl pH 3,0, uma vez que este eletrólito provou ser melhor que o tampão fosfato como será discutido mais adiante. **Tabela 13.** Parâmetros otimizados para determinação de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio usando eletrodo grafite-PU modificado com BTPSBA por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial e onda quadrada

Parâmetros	Intervalo Estudado	Valores Otimizados		
	Estudado	DPASV	SWASV	
Velocidade de varredura	5-40 mV s ⁻¹	10 mV s ⁻¹		
Amplitude de pulso	15-100 mV	100 mV	50 mV	
Potencial de acumulação	-1,3 a -0,9 V	-1,1 V vs. ECS	-1,1 V vs. ECS	
Frequência	10-100 Hz		50 Hz	
Incremento de potencial	2-10 mV		5 mV	

4.5.1. Influência da composição do eletrodo

O efeito da composição do material de eletrodo, na resposta voltamétrica do eletrodo modificado com BTPSBA foi avaliado por DPASV e SWASV usando solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, pH 3,0, contendo 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ and Hg²⁺ com os parâmetros otimizados descritos na Tabela 13 e tempo de pré-concentração de 120 s.

As correntes de pico anódico aumentam significativamente quando se fixa a proporção de pó de grafite em 60%, m/m e quantidades de PU são substituídas por BTPSBA, provavelmente devido a maior quantidade da fase condutora na superfície do eletrodo. O material contendo 5% (m/m) BTPSBA, 60% (m/m) grafite e 35% (m/m) PU foi escolhido, pois apresentou maiores correntes de pico anódica quando

comparado com material contendo 10% (*m/m*) BTPSBA, 60% (*m/m*) grafite e 30% (*m/m*) PU.

4.5.2. Efeito do pH e do eletrólito suporte

O efeito do pH na resposta voltamétrica do eletrodo grafite-PU modificado com BTSBA foi estudado na faixa de pH entre 2,0 e 5,0 em solução tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹ contendo 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺.

As correntes de pico anódica para Cd^{2+} e Cu^{2+} aumentaram quando o pH é alterado de 2,0 para 3,0, atingindo o máximo em pH 3,0 e permanecendo praticamente constante até 5,0.

Para Pb^{2+} , a corrente de pico aumentou significativamente quando o pH foi alterado de 2,0 para 3,0, manteve-se constante entre 3,0 e 4,0 e diminuiu no pH 5,0.

Para Hg^{2+} , a corrente de pico anódico foi praticamente constante quando o pH é alterado de 2,0 para 3,0 e diminuiu significativamente na faixa de pH 4,0-5,0. Portanto, pH 3,0 continuou a ser utilizado nos próximos estudos.

Acredita-se que o aumento da resposta quando o pH é aumentado de 2,0 para 3,0 é devido a um mecanismo de complexação com o benzotiazol-2-tiol, tal como descrito anteriormente para o Cd²⁺ **Erro! Indicador não definido.** O decréscimo do sinal de redissolução em pH maiores pode estar relacionado com a hidrólise dos cátions. Com base nestes resultados, um mecanismo de acumulação dos metais foi proposto, como apresentado no Esquema 4.

O comportamento voltamétrico do eletrodo modificado foi então avaliado em pH 3,0 em cinco eletrólitos suporte diferentes: tampão fosfato 0,10 mol L⁻¹, tampão

acetato 0,10 mol L⁻¹, cloreto de potássio 0,10 mol L⁻¹, nitrato de potássio 0,10 mol L⁻¹ e perclorato de sódio 0,10 mol L⁻¹ ajustados para pH 3,0 pela adição de volumes pequenos (microlitros) da solução HNO₃ 0,10 mol L⁻¹. Picos voltamétricos foram observados em todos estes eletrólitos (Fig 25), entretanto em solução de KCl 0,10 mol L⁻¹ as correntes de pico anódico foram maiores e picos mais definidos foram observados para todos os metais. Assim, solução de KCl 0,10 mol L⁻¹, pH 3,0, foi empregada nos próximos experimentos.



Esquema 4. Representação esquemática do mecanismo de acumulação e redissolução proposto para os metais na superfície do eletrodo modificado.



Figura 25. Efeito dos eletrólitos suporte: **a**) KH_2PO_4 , **b**) KCl, **c**) CH_3COONa , **d**) $NaClO_4$, **e**) KNO_3 na resposta voltamétrica do eletrodo modificado com BTPSBA avaliado por DPASV de 8 µmol L⁻¹ de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} na condições otimizadas descritas na Tabela 13 e com tempo de acumulação de 120 s.

Este resultado pode ser atribuído à complexação. Embora já se saiba que estes íons metálicos formam complexos estáveis com cloreto, é possível que a estabilidade dos complexos com a sílica modificada seja maior que as dos complexos metalcloreto, auxiliando no aumento da acumulação quando um potencial negativo é empregado durante a pré-concentração. 4.5.3. Comparação do comportamento voltamétrico dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} nos eletrodos compósitos

A Fig. 26 apresenta voltamogramas de redissolução anódica obtidos com eletrodo compósito não-modificado e eletrodos compósitos modificados com sílica SBA-15 e com BTPSBA em solução cloreto de potássio 0,10 mol L⁻¹ pH 3,0. Nenhum pico foi observado no intervalo de potencial -1,1 a +0,4 V *vs.* ECS em solução cloreto de potássio com eletrodo compósito modificado com BTPSBA (curva a) na ausência de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} .

No entanto, quando o processo de acumulação foi realizado por 120 s em -1,1 V em solução contendo Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} 0,5 µmol L⁻¹, no eletrodo compósito não-modificado (curva b), picos foram observados nos voltamogramas em -0,76 V (Cd^{2+}) , -0,50 V (Pb^{2+}) , -0,15 V (Cu^{2+}) e +0,09 V (Hg^{2+}) vs. ECS.

A mesma solução exibe picos em potenciais quase idênticos de -0,74 V (Cd²⁺), -0,49 V (Pb²⁺), -0,15 V (Cu²⁺) e +0,10 V (Hg²⁺) *vs*. ECS, quando o eletrodo compósito modificado com sílica SBA-15 (curva c) é utilizado. No eletrodo compósito modificado com BTPSBA (curva d) os picos de oxidação aparecem em -0,74 V (Cd²⁺), -0,50 V (Pb²⁺), -0,14 V (Cu²⁺) e +0,10 V (Hg²⁺) *vs*. ECS, com maiores intensidades de correntes anódica em comparação ao observado nos outros eletrodos.

O aumento nas correntes de pico anódico no eletrodo compósito modificado demonstra que a organofuncionalização da sílica SBA-15 nanoestruturada com benzotiazol-2-tiol desempenha um papel importante no processo de acumulação de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ na superfície do eletrodo com vantagens na sensibilidade, assim como foi observado com o eletrodo de pasta de carbono.



Figura 26. Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial obtidos com velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e amplitude de pulso 100 mV para: (**a**) eletrodo compósito modificado com BTPSBA na presença de somente solução KCl 0,10 mol L⁻¹ pH 3.0, (**b**) eletrodo compósito não-modificado na presença de 0,5 μ mol L⁻¹ Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺, (**c**) eletrodo compósito modificado com sílica SBA-15 na presença de 0,5 μ mol L⁻¹ Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Hg²⁺ e (**d**) eletrodo compósito modificado com BTPSBA na presença de 0,5 μ mol L⁻¹ Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺. Intervalo de potencial -1,1 a +0,4 V *vs.* ECS e tempo de acumulação 120 s.

4.5.4. Efeito do tempo de pré-concentração

A dependência das correntes de pico anódico com o tempo de pré-concentração de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} 0,5 µmol L⁻¹, também foram investigadas e são apresentadas na Figura 27. As correntes de pico anódico aumentam com o aumento do tempo de pré-concentração entre 3 e 15 min, acima tornam-se praticamente constantes. Este comportamento indica que, após 15 min de tempo de pré-concentração, o equilíbrio do estado estacionário adsorção/complexo e dissociação formação-desorção/complexo é atingido. Este é o comportamento típico observado para os

métodos de redissolução baseados na adsorção ou formação de complexos na acumulação¹²⁰.



Figura 27. Efeito do tempo de acumulação na resposta voltamétrica de redissolução no eletrodo modificado com BTPSBA avaliado por DPASV de 0,5 μ mol L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ usando as condições otimizadas descritas na Tabela 13.

4.5.5. Parâmetros analíticos e recuperação

Curvas analíticas para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} foram realizadas fixando a concentração de três espécies em 0,5 µmol L⁻¹, enquanto a outra espécie variava. Curvas analíticas foram obtidas com tempo de pré-concentração de 5 e 15 min, este último para analisar se há a necessidade de se utilizar tempos de acumulação mais longos, utilizando DPASV e SWASV sob as condições otimizadas resumidas na Tabela 13 e descritas no texto acima.

A Tabela 14 mostra parâmetros analíticos tais como limite de detecção, equações de regressão linear das curvas de calibração obtidas para cada metal com tempo de préconcentração de 5 min e Tabela 15 com tempo de pré-concentração de 15 min.

Tabela 14. Parâmetros das curvas analíticas para Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ obtidas com tempo de pré-concentração de 5 min usando DPASV e SWASV

Metal		Equações de regressão linear para corrente de pico I_{pa} / μ A (C em mM)	Limite superior da região linear / M	Limite de detecção / nM *	R	n
Cd ²⁺	DPASV SWASV	$I_{\rm pa} = 0.8 + 35.3 \ { m C}_{ m Cd2+}$ $I_{ m pa} = 0.5 + 57.5 \ { m C}_{ m Cd2+}$	$1,0x10^{-6}$ $1,0x10^{-6}$	43,0 29,0	0,999 0,999	5 6
Pb ²⁺	DPASV SWASV	$I_{\text{pa}} = 2,33 + 277,8 \text{ C}_{\text{Pb2+}}$ $I_{\text{pa}} = 0,01 + 378,6 \text{ C}_{\text{Pb2+}}$	1,0x10 ⁻⁷ 9,0x10 ⁻⁸	5,3 0,8	0,998 0,999	6 5
Cu^{2+}	DPASV SWASV	$I_{\rm pa} = 0.7 + 45.5 {\rm C}_{{\rm Cu}2+}$ $I_{\rm r} = 0.6 + 139.8 {\rm C}_{{\rm r}}$	$9,0x10^{-7}$	13,0	0,998	6 6
Hg ²⁺	DPASV SWASV	$I_{\text{pa}} = 0,3 + 137,5 \text{ C}_{\text{Hg2+}}$ $I_{\text{pa}} = 0,4 + 117,5 \text{ C}_{\text{Hg2+}}$ $I_{\text{pa}} = 0,4 + 408,4 \text{ C}_{\text{Hg2+}}$	4,0x10 ⁻⁷ 1,0x10 ⁻⁷	3,0 0,9	0,999 0,999 0,999	6 6

* LD = 3 vezes o sinal do branco/coeficiente angular¹⁰⁸

Tabela 15. Parâmetros das curvas analíticas para Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ obtidas com tempo de pré-concentração de 15 min usando DPASV e SWASV

Metal		Equações de regressão linear para corrente de pico I _{pa} / μA (C em mM)	Limite superior da região linear / M	Limite de detecção / nM *	R	n
Cd^{2+}	DPASV	$I_{\rm pa} = 1,11 + 67,8 \ {\rm C}_{\rm Cd2+}$	8,0x10 ⁻⁷	10,0	1,000	6
	SWASV	$I_{\rm pa} = 0,08 + 166,4 \rm C_{Cd2+}$	6,0x10 ⁻⁷	6,0	0,999	5
Pb ²⁺	DPASV	$I_{\rm pa} = 0,1+~698,1~{\rm C}_{{\rm Pb}2+}$	1,0x10 ⁻⁸	0,3	0,999	5
	SWASV	$I_{\rm pa} = 0,3 + 852,5 \ {\rm C}_{{\rm Pb}2+}$	1,0x10 ⁻⁸	0,09	0,999	5
Cu^{2+}	DPASV	$I_{\rm pa} = 1,87 + 323,4 \rm C_{Cu2+}$	1,0x10 ⁻⁷	5,0	0,999	5
	SWASV	$I_{\rm pa} = 0.9 + 460.2 \ \rm C_{Cu2+}$	1,0x10 ⁻⁷	1,0	1,000	5
Hg^{2+}	DPASV	$I_{\rm pa} = 0.5 + 547.2 \ {\rm C}_{{\rm Hg}2+}$	8,0x10 ⁻⁸	1,8	0,999	5
	SWASV	$I_{\rm pa} = 0.3 + 785.4 {\rm C}_{{\rm Hg}2+}$	4,0x10 ⁻⁸	0,6	0,999	5

* LD = 3 vezes o sinal do branco/coeficiente angular¹⁰⁸

É possível observar que não existem grandes diferenças nas regiões lineares e limites de detecção obtidos com tempo de acumulação de 5 e 15 mim e que os limites de detecção obtidos com tempo de pré-concentração de 5 min são baixos o suficiente para determinar Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} sob o máximo admitido pelas Normas Portuguesas¹²¹ em amostras de águas naturais (90,0 nmol L⁻¹ de cádmio; 0,2 µmol L⁻¹ de chumbo; 1,6 µmol L⁻¹ de cobre e 5,0 nmol L⁻¹ de mercúrio), uma vez que o trabalho foi realizado em Portugal.

As diferenças na sensibilidade entre DPASV e SWASV pode ser atribuída principalmente à cinética do processo de redissolução ter um maior ou menor efeito sobre a forma do pico, a etapa de tempo na determinação por SWASV é mais curta. Limitações cinéticas levarão a picos mais amplos e menores correntes de pico.

Em tempos de acumulação maiores que 15 min poderá haver melhora nos limites de detecção, mas isto também irá provocar um aumento no tempo de análise. Inversamente, a fim de ampliar a faixa linear para valores mais elevados, tempos de pré-concentração menores podem ser empregados, mas esse não era o objetivo do presente estudo.

Notou-se que a voltametria de onda quadrada é um pouco mais sensível que a voltametria de pulso diferencial e que a sensibilidade para mercúrio, chumbo, cobre e cádmio decresce nesta ordem, para o tempo de pré-concentração de 5 mim. Curvas de calibração para Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ obtidas com tempo de pré-concentração de 5 min e utilizando SWASV são apresentadas na Fig. 28.



Figura 28. Curvas analíticas para Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ obtidas com tempo de pré-concentração de 5 min utilizando SWASV sob as condições otimizadas descritas no texto.

Uma das vantagens do eletrodo compósito modificado com BTPSBA, descrito aqui, é que ele pode ser usado repetidamente, sem renovação ou ativação da superfície entre as determinações sucessivas e com tempo total experimental relativamente baixo.

Comparando-se os eletrodos compósitos grafite-PU com os eletrodos de pasta de carbono¹⁰⁹, os limites de detecção são mais baixos e a repetibilidade nas medidas voltamétricas é melhor. A maior sensibilidade do eletrodo apresentado pode estar relacionada com a presença de grupos funcionais presentes na poliuretana, como por exemplo o uretano. Além disso, o sensor apresentado é muito mais robusto que os de pasta de carbono utilizados anteriormente e exibe estabilidade a longo prazo - um único eletrodo de cada tipo foi usado durante todo o trabalho experimental aqui descrito sem qualquer alteração na resposta característica.
Baixos limites de detecção em relação a outros métodos potenciométricos e voltametria de redissolução foram observados: por volta de 40 nmol L⁻¹ para Cd²⁺, 50 nmol L⁻¹ para Pb²⁺, 80 nmol L⁻¹ para Cu²⁺ e 87 nmol L⁻¹ para Hg^{2+ 109,113,114,122-125} Valores similares aos relatados por outros autores usando voltametria de redissolução ao redor de 6 nmol L⁻¹ para Cd²⁺, 6 nmol L⁻¹ para Pb²⁺ e 20 nmol L⁻¹ para Cu²⁺ foram encontrados¹²⁶⁻¹²⁸. Alguns procedimentos mostram a determinação de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio com limites de detecção mais baixos (0,2 nmol L⁻¹ para Pb²⁺ e 0,1 nmol L⁻¹ para Hg²⁺), entretanto, estes procedimentos utilizam longos tempo de deposição ^{47,81}.

4.5.6. Avaliação das interferências mútuas

A influência de um cátion nas correntes de pico anódica dos outros foi avaliada pelas curvas analíticas, nas quais as concentrações dos metais que não estão sob estudo é mantida constante. Os resultados deste estudo são mostrados na Tabela 16, enquanto Fig. 29 dá um exemplo de voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada obtidos para curva de calibração do Pb^{2+} com tempo de acumulação de 15 min sob estas circustâncias, com a concentração dos outros íons metálicos sendo mantida em 0,5 µmol L⁻¹.

É possível observar que o chumbo provocou uma diminuição no sinal do cádmio, um aumento no sinal de cobre e o sinal do mercúrio foi praticamente inalterado. Variando a concentração de íons cádmio, encontrou-se um aumento no sinal de mercúrio, enquanto as correntes de pico anódica de chumbo e cobre permaneceram as mesmas. Os íons cobre aumentaram ligeiramente os sinais de

mercúrio e chumbo e reduziram significativamente a corrente de pico do cádmio. O mercúrio provocou uma diminuição no sinal de cádmio e um aumento nas correntes de pico anódica de cobre e chumbo.

Estes efeitos podem ser relacionados com as diferentes interações dos íons metálicos com o modificador. As constantes de estabilidade dos metais complexados com enxofre e nitrogênio reportadas na literatura¹²⁹⁻¹³¹, mostram que o complexo de cádmio é o menos estável (log K = 4,6), a estabilidade dos complexos de cobre (log K = 12,5) e chumbo (log K = 12,1) são praticamente iguais e o mercúrio é mais estável (log K = 18,8). A Tabela 16 mostrou que o cádmio apresentou maior interferência quando a concentração das outras espécies variavam. Isso provavelmente ocorreu devido ao fato do cádmio apresentar menor constante de estabilidade em relação aos outros metais.

Isto significa que um cátion interfere positiva ou negativamente na resposta voltamétrica dos outros. Entretanto na matriz analisada, água de rio, o procedimento de adição de padrão permitiu a determinação dos analitos com êxito, conforme descrito abaixo. **Tabela 16.** Efeito da interferência de um íon metálico sobre a recuperação de $0,5 \mu mol L^{-1}$ de cada cátion sob as condições otimizadas por SWASV e tempo de acumulação 15 min, considerando o primeiro ponto de cada curva analítica como 100%

Cátion estudado	[]/nmol L ⁻¹	Recuperação de Cd ²⁺ / %	Recuperação de Pb ²⁺ / %	Recuperação de Cu ²⁺ / %	Recuperação de Hg ²⁺ / %
Pb^{2+}	2,0	100,0	-	100,0	100,0
	4,0	95,0	-	108,2	102,5
	6,0	85,2	-	113,5	105,5
	8,0	84,1	-	114,9	106,3
	10,0	80,0	-	115,3	106,5
Cd^{2+}	100,0	-	100,0	100,0	100,0
	200,0	-	97,9	98,4	104,3
	400,0	-	98,2	101,2	110,5
	600,0	-	98,4	101,8	115,0
	800,0	-	99,4	102,3	115,8
Cu^{2+}	20,0	100,0	100,0	-	100,0
	40,0	98,6	101,0	-	100,4
	60,0	95,2	102,4	-	103,6
	80,0	91,2	103,6	-	104,5
	100,0	85,6	105,6	-	106,9
Hg^{2+}	5,0	100,0	100,0	100,0	-
	7,0	104,0	99,8	98,7	-
	9,0	108,4	98,9	97,8	-
	20,0	110,2	95,6	95,6	-
	40,0	118,2	94,3	94,4	-



Figura 29. Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada obtidos com tempo de préconcentração de 15 min para: a) 0,0; b) 2,0; c) 4,0; d) 6,0; e) 8,0, f) 10,0 nmol L^{-1} Pb²⁺, mostrando a interferência de maiores concentrações de chumbo nas correntes de pico anódica de 0,5 µmol L^{-1} de Cd²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺.

4.5.7. Determinação de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em água de rio

O eletrodo modificado com organosílica foi aplicado na determinação de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ em amostras de água de rio utilizando SWASV. Os resultados obtidos usando o método de adição de padrão são apresentados na Tabela 17.

Recuperações entre 98,3 e 102,7% de Cd^{2+} , em amostras de água natural (n=3), foram obtidas para 0,4; 0,6; 0,8 µmol L⁻¹ de Cd^{2+} adicionados em cada amostra. Para Cu^{2+} recuperações entre 97,0 e 101,6% em amostras de água natural (n=3), foram obtidas para 0,2; 0,4; 0,6 µmol L⁻¹ de Cu^{2+} adicionados em cada amostra. Recuperações entre 98,6 e 102,4% de Pb²⁺ e 95,6 e 102,5% de Hg²⁺, em amostras de água natural (n=3), foram obtidas para 4,0; 6,0; 8,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ de Pb²⁺ e Hg²⁺ adicionados em cada amostra. Não houve diferenças significativas entre as concentrações calculadas e adicionadas, indicando que o eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado BTPSBA pode ser usado com êxito na determinação de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em amostras de água de rio, sob as condições otimizadas e utilizando o método adição de padrão.

Tabela 17. Resultados para determinação de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em amostras

 de água natural pelo método proposto

Repetição	Cd ²⁺ /	10 ⁻⁷ M	E _r /%	Pb ²⁺ /	10 ⁻⁸ M	E _r /%	Cu ²⁺ /	10 ⁻⁷ M	E _r /%	Hg ²⁺ /	10 ⁻⁸ M	E _r /%
	Adic.	Det.		Adic.	Det.		Adic.	Det.		Adic.	Det.	
1	6,0	6,2	+3,3	3,0	3,2	+6,7	3,0	3,0	0,0	6,0	6,2	+3,3
2	6,0	5,9	-1,7	3,0	3,1	+3,3	3,0	3,2	+6,7	6,0	5,7	-5,0
3	6,0	6,1	+1,7	3,0	3,0	0,0	3,0	3,2	+6,7	6,0	6,0	0,0
Média±sd		6,1±0,2	-		3,1±0,1	-		3,1±0,1	-		6,0±0,3	

 E_r = erro relativo = adicionado *vs.* calculado utilizando o método proposto (SWASV)

O novo eletrodo compósito à base de grafite-PU modificado foi desenvolvido usando sílica SBA-15 nanoestruturada organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol na determinação de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ em amostras de água de rio. Mostrou que, apesar de alguns efeitos de interferência mútua, esses metais podem ser determinados com êxito quando o procedimento de adição de padrão é usado. Regiões lineares extensas e baixos limites de detecção em relação a métodos potenciométricos e voltametria de redissolução anteriormente reportados foram observados e o novo eletrodo mostra estabilidade a longo prazo. A BTPSBA, sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol, mostrou ser um modificador, que melhora a sensibilidade do eletrodo compósito.

4.6. Eletrodo Modificado com Filme de Sílica Tiol-Funcionalizado na Determinação de Íons Mercúrio em Água Natural¹³²

O desempenho do eletrodo de carbono vítreo revestido com filme de sílica tiolfuncionalizado na determinação de íons Hg(II) em amostra de água natural é descrito nessa sessão. O experimento envolveu 2 etapas: na primeira, o eletrodo de carbono vítreo contendo 10% de grupos mercaptopropil, razão MPTMS/TEOS no sol inicial, foi imerso no meio de acumulação por 15 min, e, então removido. Finalmente a detecção dos íons Hg(II) foi realizada em solução KCl 1,0 mol L⁻¹ utilizando DPASV.

Neste meio, as espécies Hg²⁺ acumuladas por complexação com os grupos tiol do filme são reduzidas em -0,6 V durante 60 s antes de serem quantificadas por varredura anódica de pulso diferencial no intervalo de -0,6 a 0,3 V *vs*. Ag/AgCl. Um pico anódico foi observado em -0,01 V, cuja corrente se mostrou diretamente proporcional à concentração do analito quantificado previamente acumulado no filme. Para quantificação de Hg, parâmetros voltamétricos que afetam a corrente de pico foram otimizados como descritos abaixo.

4.6.1. Efeito da velocidade de varredura e amplitude de pulso

As correntes de pico anódico para Hg(II) em DPASV foram avaliadas em função da velocidade de varredura entre 5 e 50 mV s⁻¹ e amplitude de pulso de 15 a 100 mV. Para este propósito a pré-concentração de 2,0 x 10^{-5} mol L⁻¹ de Hg(II) em solução HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ foi realizada em potencial de circuito aberto por 2 min e a detecção em solução HCl 3,0 mol L⁻¹ com intervalo de potencial de -0,5 a + 0,3 V (*vs.*

Ag/AgCl), tempo de eletrólise 60 s em -0,5 V e o eletrodo de carbono vítreo revestido com filme de sílica contendo 15% MPTMS.

A corrente de pico foi praticamente constante até a velocidade de varredura 10 mV s⁻¹, depois diminuiu significativamente. Velocidades de varredura maiores causaram perda na definição do pico e menores correntes anódicas. Portanto a velocidade de 10 mV s⁻¹ foi utilizada nos próximos estudos.

Já a corrente de pico aumentou em amplitude de pulso maiores, portanto a melhor amplitude de pulso foi 100 mV.

4.6.2. Efeito do potencial e tempo de eletrólise

As correntes de pico anódico para Hg(II) em DPASV também foram avaliadas em função do potencial de eletrólise entre -0,7 a -0,2 V e tempo de eletrólise entre 30 s a 240 s, nas condições descritas acima. A corrente de pico diminui significativamente a partir de -0,6 V, portanto este potencial foi utilizado nos próximos estudos.

A corrente de pico anódico aumentou quando o tempo de eletrólise passa de 30 s para 60 s, e a partir de então se tornou praticamente constante. Assim, 60 s em -0,6 V continuou sendo utilizado nos estudos seguintes.

4.6.3. Efeito do eletrólito suporte, concentração do eletrólito suporte e pH

O comportamento voltamétrico do eletrodo modificado com filme de sílica contendo 15% MPTMS foi examinado em eletrólitos suporte diferentes (Fig. 30) como soluções HCl 3,0 mol L^{-1} , H₂SO₄ 3,0 mol L^{-1} , HClO₄ 3,0 mol L^{-1} , HNO₃ 3,0 mol L^{-1} e KCl 1,0 mol L^{-1} . Picos voltamétricos bem defininos foram observados somente em soluções HCl 3,0 mol L^{-1} e KCl 1,0 mol L^{-1} . Entretanto, em solução cloreto de potássio

observou-se maior corrente e melhor definição de pico anódico, portanto este eletrólito foi empregado nos próximos experimentos.

Soluções de cloreto de potássio em concentrações variando de 0,1 mol L^{-1} até 3,0 mol L^{-1} foram avaliadas. Maiores correntes de pico anódico foram observadas em solução cloreto de potássio 1,0 mol L^{-1} .

O efeito do pH na resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo revestido com filme de sílica tiol-funcionalizado foi estudado em uma faixa de pH entre 1,0 a 5,0 em soluções cloreto de potássio 1,0 mol L⁻¹. A corrente de pico anódico para Hg(II) aumentou quando o pH foi alterado de 1,0 para 2,0, atingindo o máximo de corrente no último. Na faixa de pH de 3,0-5,0 a corrente decaiu. Então, solução cloreto de potássio 1,0 mol L⁻¹, pH 2,0, foi utilizada nos próximos estudos.



Figure 30. Voltamogramas do efeito do eletrólito suporte nas correntes de pico nas seguintes soluções: **a**) $H_2SO_43,0 \text{ mol } L^{-1}$; **b**) $HClO_43,0 \text{ mol } L^{-1}$; **c**) $HNO_33,0 \text{ mol } L^{-1}$; **d**) $HCl3,0 \text{ mol } L^{-1}$; **e**) KCl 1,0 mol L^{-1} .

4.6.4. Efeito do tempo de pré-concentração em circuito aberto

A dependência das correntes de pico anódico com o tempo de pré-concentração em solução HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ contendo 8 μ mol L⁻¹ de íons Hg(II), nas condições descritas acima, também foi investigada e é apresentada na Figura 31. As correntes de pico anódico aumentaram com o aumento do tempo de pré-concentração entre 5 e 15 min e acima deste tempo as correntes de pico diminuem significativamente. Este efeito pode estar relacionado com os componentes cinéticos e termodinâmicos envolvidos no equilíbrio químico entre os sítios ativos do eletrodo modificado e as espécies Hg²⁺ complexadas na solução de cloreto. Assim para todas as medidas posteriores o tempo de pré-concentração de 15 min foi empregado.



Figura 31. Voltamogramas do efeito do tempo de pré-concentração em potencial de circuito aberto na resposta voltamétrica em solução HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ para: **a**) 5 min; **b**) 10 min; **c**) 15 min; **d**) 20 min; **e**) 30 min; **f**) 40 min.

4.6.5. Efeito da composição dos filmes de organosilica

O efeito da composição dos filmes contendo diferentes proporções de MPTMS (razão MPTMS/TEOS no sol-gel inicial), na resposta voltamétrica do eletrodo de carbono vítreo modificado foi avalido por DPASV em Hg^{2+} 8 µmol L⁻¹ (Fig. 32) nas condições otimizadas descritas acima. A corrente de pico anódico aumentou com o aumento de MPTMS no filme até 10% e decresceu quando mais de 10% de MPTMS foram usados na preparação do sol-gel. De acordo com estes resultados, o eletrodo de carbono vítreo modificado com fime de sílica tiol-funcionalizado contendo 10% de grupos mercaptopropil, foi usado nos experimentos seguintes.



Figura 32. Voltamogramas do efeito da composição dos filmes contendo diferentes proporções de MPTMS: **a**) 5%; **b**) 10%; **c**) 15%, **d**) 20%, na resposta voltamétrica.

4.6.6. Comparação do comportamento voltamétrico dos íons Hg(II) nos eletrodos de carbono vítreo

Figura 33 apresenta os voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial obtidos com o eletrodo de carbono vítreo não-modificado (CV), eletrodo de carbono vítreo modificado com filme contendo somente TEOS (CV-TEOS) e eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de organosilica contendo 10% de grupos mercaptopropil (CV-MPTMS) em solução KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 2,0, e condições otimizadas. Nenhum pico foi observado no intervalo de potencial -0,6 a 0,3 V (*vs.* Ag/AgCl), em solução cloreto de potássio no eletrodo CV-MPTMS (curva a) na ausência de Hg(II).

Porém, quando o processo de acumulação foi realizado por 15 min, em circuitoaberto, em solução HNO₃ 0,1 mol L⁻¹ contendo 2,0 x 10^{-7} mol L⁻¹ de Hg(II) e, então transferido na solução de detecção contendo KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 2,0, no eletrodo CV (curva b), observou-se no voltamograma um pico anódico no potencial de -0,05 V. O eletrodo CV-TEOS (curva c) exibiu um pico em -0,03 V e no eletrodo CV-MPTMS (curva d) o pico de oxidação pode ser observado em -0,01 V, com corrente de pico anódico mais intensa em comparação com as correntes observadas nos outros eletrodos.

O aumento da corrente de pico anódico no eletrodo modificado demonstra que a presença de MPTMS torna-se importante no processo de acumulação de íons Hg(II) na superfície do eletrodo, com ganho na sensibilidade da ordem de 87% quando se comparam as curvas $\mathbf{c} \in \mathbf{d}$ na Fig. 33.



Figura 33. Voltamogramas obtidos por DPASV à 25° C, velocidade de varredura 10 mV s⁻¹ e amplitude de pulso 100 mV para (a) eletrodo CV modificado com MPTMS na presença de somente solução KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 2,0, (b) eletrodo CV não-modificado na presença de 2,0 x 10^{-7} mol L⁻¹ de Hg(II), (c) eletrodo CV modificado somente com TEOS na presença de 2,0 x 10^{-7} mol L⁻¹ de Hg(II), (d) eletrodo CV modificado com MPTMS na presença de 2,0 x 10^{-7} mol L⁻¹ de Hg(II),

Foi observado que, usando-se a sílica não-modificada apenas uma etapa de préconcentração é possível, devido à não eliminação do Hg²⁺ entre medidas sucessivas. À partir da segunda etapa de acumulação, o sinal do experminento durante a redissolução do mercúrio desaparece. Isto não ocorre na sílica tiol-funcionalizada, mostrando as vantagens da modificação. Esquema 5 apresenta uma representação do mecanismo proposto para pré-concentração e redissolução de Hg(II) na superfície do eletrodo modificado.

Claro que o mecanismo é diferente do observado na sílica não-modificada, sendo, no segundo caso, irreversível. O potencial de redissolução é um pouco maior no material modificado, sugerindo maior interação com a superfície (ver Fig. 33). É possível que o mecanismo siga os seguintes passos: a) complexação, baseada em forte constante de formação do complexo (log K = 18,8); b) redução de mercúrio com base em um potencial elevado o suficiente, c) deslocamento do equilíbrio de complexação para o lado da acumulação, após redução de mercúrio, como no Esquema 3. Alguns complexos de EDTA são exemplos clássicos de formação de complexo, mesmo em meio ácido.



Esquema 5. Tentativa de representação do mecanismo de pré-concentração e redissolução de Hg(II) na superfície do eletrodo.

Sabe-se que o mercúrio forma complexos estáveis com cloreto. Entretanto, é possível que a estabilidade dos complexos com a sílica modificada seja maior que estes complexos de cloreto com mercúrio. Em adição deve-se considerar a aplicação do potencial de redução, que facilita a redução de mercúrio na superfície do eletrodo, deslocando o equilíbrio para a forma complexada.

Quando se realiza a redissolução aplica-se um potencial oxidativo que gera excesso de espécies de mercúrio iônico na superfície do eletrodo. Assim, o equilíbrio é

deslocado no lado reverso e, então, é importante contar com os íons cloreto para estabilizar estes íons em solução.

4.6.7. Curva analítica, limite de detecção, e recuperação nas soluções cloreto de potássio

A curva analítica para Hg(II) usando eletrodo CV modificado com MPTMS é apresentada na Figura 34 e foi obtida sob as seguintes condições: intervalo de potencial -0,6 a +0,3 V (*vs.* Ag/AgCl), amplitude de pulso 100 mV, 10 mV s⁻¹ de velocidade de varredura em KCl 1,0 mol L⁻¹, pH 2,0 e 15 min de tempo de acumulação em solução HNO₃ 0,1 mol L⁻¹. As correntes de pico anódico no eletrodo de carbono vítreo modificado com sílica tiol-funcionalizada aumentaram linearmente com a concentração de Hg(II) no intervalo de 1,0 a 10,0 10⁻⁸ mol L⁻¹, com limite de detecção de 4,3 nmol L⁻¹ (3 vezes o sinal do branco/coeficiente angular da curva analítica¹⁰⁸). A equação da regressão linear (ver detalhe na Fig. 34) é:

$$I_{pa} = 6,48 \times 10^{-6} + 274,6 C_{Hg}^{2+}; r = 0,999; n=6$$
 (1)

Este limite de detecção é baixo o suficiente para determinar íons Hg^{2+} sob o máximo admitido pela Lei Brasileira em amostras de água natural (9,0 nmol L⁻¹)¹¹¹.



Figura 34. Curva analítica obtida sob as condições otimizadas por DPASV descritas no texto para: **a**) 1,0; **b**) 2,0; **c**) 4,0; **d**) 6,0; **e**) 8,0; **f**) 10,0 x 10^{-8} mol L⁻¹ de Hg(II).

4.6.8. Interferentes

A influência de Zn(II), Cu(II), Pb(II), Cd(II) e Mn(II) na corrente de pico anódico do Hg(II) foi avaliada e os resultados são apresentados na Tabela 18. Todos estes cátions parecem não interferir significativamente no sinal do mercúrio. Estes resultados sugerem que eletrodo de carbono vítreo modificado com filme contendo 10% de grupos mercaptopropil é seletivo para determinação de íons Hg(II), em relação aos cátions aqui testados. **Tabela 18.** Efeito de alguns cátions divalentes no sinal de Hg(II) 6,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ com as condições otimizadas por DPASV, quando comparada com a solução que não contem o interferente

Interferente	Concentração/10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	(%) do sinal de Hg(II) *
Zn^{2+}	3,0	99,9
	6,0	100,1
	12,0	100,6
Cu ²⁺	3,0	105,5
	6,0	98,6
	12,0	106,4
Pb ²⁺	3,0	105,2
	6,0	104,7
	12,0	103,8
Cd^{2+}	3.0	110.2
	6.0	104.1
	12,0	102,0
Mn^{2+}	3.0	103 3
	6.0	105.3
	12,0	108,4

* $M^{2+} = 0 \mod L^{-1} \hat{a} \operatorname{sinal} = 100\%$

4.6.9. Análise de mercúrio em água natural

O eletrodo proposto foi aplicado por DPASV na determinação Hg^{2+} adicionado em amostra de água de um lago artificial. Os resultados obtidos utilizando o método de adição padrão são apresentados na Tabela 19. Recuperações entre 97,0 e 101,4% de Hg(II) nas amostras de água natural (n=3), foram obtidas, para 4,0; 6,0; 8,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ de Hg(II) adicionados em cada amostra.

Não houve diferenças significativas quando se comparam os valores de concentrações adicionadas e encontradas, indicando que o eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de sílica tiol-funcionalizada pode ser usado na determinação de

mercúrio em amostras de água natural, sob as condições otimizadas e utilizando o método adição de padrão.

Tabela 19.	Determinação	de mercúrio	em amostra de água	natural p	elo método j	proposto
	2					

Repetição	ão Íons Mercúrio /10 ⁻⁸ mol L ⁻¹		E _r /%
	Adicionado	Encontrado	
1	4,00	4,06	+1,5
2	4,00	4,12	+3,0
3	4,00	3,99	-0,2
		Média = $4,06 \pm 0,06$	-

A repetibilidade de 5,858; 7,009; 8,621 μ A foi observada, respectivamente para 4,0; 6,0; 8,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ em três determinações sucessivas para cada concentração (Tabela 20). Quando o filme é mantido em solução HCl 10⁻⁴ mol L⁻¹ pode ser utilizado durante pelo menos um mês, o tempo para todos os experimentos aqui relatados, sem a necessidade de substituição do filme.

Tabela 20. Repetibilidade na corrente de pico anódico no eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de sílica tiol-funcionalizada na determinação de Hg(II) em água natural

Hg(II)/10 ⁻⁸ mol L ⁻¹	Corrente/µA			Média \pm Sd/µA
4,0	5,819	5,843	5,911	$\textbf{5,86} \pm \textbf{0,05}$
6,0	7,056	6,958	7,012	$7,01 \pm 0,05$
8,0	8,669	8,602	8,593	$8,62 \pm 0,04$

O eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de sílica contendo 10% de grupos mercaptopropil mostrou ser uma interessante alternativa na determinação de mercúrio em amostras de água natural. Usando 15 min como tempo de acumulação, observou-se uma região linear de 1,0 a 10,0 x 10⁻⁸ mol L⁻¹ de Hg(II), que se mostrou extensa e com menor limite de detecção em relação aos métodos relatados por outros autores usando eletrodo de pasta de carbono modificado com compostos orgânicos, resinas de troca-iônica^{116,135-138133}, ou compostos inorgânicos¹³⁷.

Estes valores são semelhantes em relação ao eletrodo de carbono vítreo modificado com outros compostos orgânicos^{138,139}, mas com a vantagem de uma melhor seletividade.

Neste sentido, a considerável sensibilidade, seletividade e reprodutibilidade para a determinação de mercúrio(II) sugerem que o eletrodo proposto pode ser útil para a análise deste íon metálico relevante em amostras de água natural, com baixo custo instrumental e um tratamento da amostra relativamente simples. Estes eletrodos modificados são simples de operar e estáveis por um tempo de escala relativamente amplo.

A Tabela 21 apresenta as considerações sobre os procedimentos apresentados nessa tese.

orga	anoruncionaliz	adas			
Analito	Tipo de eletrodo	Método Utilizado	Material inorgânico/ modificador orgânico	Intervalo de concentração (mmol L ⁻¹)/ Tempo de acumulação (min)	Limite de detecção (nmol L ⁻¹)
Cd^{2+}	CPE	DPASV	SBA-15/ Benzotiazol-2-tiol	1,0 a 10,0 / 2	450
$Pb^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}$	CPE	DPASV	SBA-15/ Benzotiazol-2-tiol	0,3 a 7,0 (Pb ²⁺); 0,8 a 10,0 (Cu ²⁺) e 2,0 a 10,0 (Hg ²⁺) / 3	40 (Pb ²⁺); 200 (Cu ²⁺) e 400 (Hg ²⁺)
$\begin{array}{c} Cd^{2+},\\ Pb^{2+},Cu^{2+},\\ Hg^{2+} \end{array}$	Grafite-PU	SWASV	SBA-15/ Benzotiazol-2-tiol	$\begin{array}{c} 0,1 \ a \ 1,0 \ (Cd^{2+}); \ 0,007 \ a \ 0,09 \\ (Pb^{2+}); \ 0,05 \ a \ 0,9 \ (Cu^{2+}) \ e \\ 0,01 \ a \ 0,1 \ (Hg^{2+}) \ / \ 5 \end{array}$	$\begin{array}{c} 29,0 \ (\text{Cd}^{2+}); \ 0,8 \\ (\text{Pb}^{2+}); \ 8,0 \ (\text{Cu}^{2+}) \ \text{e} \\ 0,9 \ (\text{Hg}^{2+}) \end{array}$
Hg ²⁺	CV	DPASV	TEOS/ mercaptopropil	0,01 a 1,0 / 15	4,3

 Tabela 21. Análise de pré-concentração utilizando eletrodos modificados com sílicas organofuncionalizadas

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Os estudos realizados neste trabalho permitiram concluir o que se segue:

- ü As técnicas utilizadas na caracterização dos materiais mostraram que a sílica SBA-15 nanoestruturada foi funcionalizada com benzotiazol-2-tiol e que a modificação do filme de sílica obtido pelo método sol-gel com 3mercaptopropiltrimetóxisilano também foi alcançada;
- ü Sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol e filme de sílica tiol-funcionalizado mostraram ser bons modificadores, melhorando a sensibilidade dos eletrodos;
- Ü O eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol pode ser usado na análise de íons cádmio em águas naturais e na determinação de chumbo, cobre e mercúrio em amostras de cachaça e águas naturais, considerando os resultados obtidos utilizando voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial;
- Ä determinação de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio utilizando voltametria de redissolução anódica de onda quadrada e eletrodo compósito 60% de grafite (*m/m*), 35% de poliuretana (*m/m*), 5% (*m/m*) de sílica SBA-15 organofuncionalizada, em amostras de água natural também pode ser realizada;
- Ü O eletrodo de carbono vítreo modificado com filme de sílica tiol-funcionalizado mostrou-se reprodutível e seletivo na análise de íons mercúrio em amostras de água natural, com limite detecção baixo o suficiente para determinação deste relevante íon metálico sob o máximo admitido pela Legislação Brasileira em amostras de água natural;

- ü As sensibilidades observadas para o eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com BTPSBA foram superiores àquelas obtidas com os outros eletrodos aqui estudados, provavelmente devido aos grupos funcionais da resina poliuretana;
- ü Apesar de alguns efeitos de interferência mútua observados quando utilizam-se os eletrodos pasta de carbono e compósito modificados, conclui-se que os metais podem ser determinados com êxito quando o procedimento adição de padrão é usado;
- ü O eletrodo carbono vítreo modificado com organosílica mostrou-se mais seletivo, uma vez que os cátions metálicos estudados não interferiram significativamente na resposta voltamétrica dos íons mercúrio;
- ü Apesar dos eletrodos compósito e pasta de carbono apresentarem maior estabilidade quando comparados ao eletrodo carbono vítreo modificado com filme de sílica, observou-se que todos os eletrodos apresentados se mostraram duráveis e confiáveis na escala de tempo dos experimentos realizados.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

¹ DE VOS, D. E.; DAMS, M.; SELS, B. F.; JACOBS, P. A. Ordered mesoporous and microporous molecular sieves functionalized with transition metal complexes as catalysts for selective organic transformations. **Chemical Reviews**, v. 102, p. 3615-3640, 2002.

² OGOREVC, B.; CAI, X. H.; GRABEC, I. Determination of traces of copper by anodicstripping voltammetry after its preconcentration via an ion-exchange route at carbon-paste electrodes modified with vermiculite. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, p. 176-182, 1995

³ MOUSAVI, M. F.; RAHMANI, A.; GOLABI, S. M.; SHAMSIPUR, M.; SHARGHI H. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead(II) with a 1,4-bis(prop-2'-enyloxy)-9,10-anthraquinone modified carbon paste electrode. **Talanta**, v. 55, p. 305-312, 2001.

⁴ DIAS FILHO, N. L.; CAETANO, L.; CARMOA, D. R.; ROSA, A. H. Preparation of a silica gel modified with 2-amino-1,3,4-thiadiazole for adsorption of metal ions and electroanalytical application. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 17, p. 473-481, 2006.

⁵ BENI, V.; OGURTSOV, V. I.; BAKUNIN, N. V.; ARRIGAN, D. W. M.; HILL, M. Development of a portable electroanalytical system for the stripping voltammetry of metals: Determination of copper in acetic acid soil extracts. **Analytica Chimica Acta**, v. 552, p. 190-200, 2005.

⁶ MURRAY, R. W. **Molecular design of electrodes surfaces, in techniques of chemistry**. New York: Wiley, 1992. 479 p.

⁷ WANG, J. Modified electrodes for electrochemical sensors. **Electroanalysis**, v. 3, p. 255-259, 1991

⁸ ARRIGAN, D. W. M. Tutorial review. Voltammetric determination of trace metals and organics after accumulation at modified electrodes. **Analyst**, v. 119, p. 1953-1966, 1994.

⁹ KALCHER, K.; SVANCARA, I.; METELKA, R.; VYTRAS, K.; WALCARIUS, A. Sensor science, their characterization and application. In: GRIMES, C.A.; DICKEY, E.C.; PISHKO, M.V. (Eds.). **Encyclopedia of sensors**. California: American Scientific Publishers, 2006. v. 4, p. 283-430.

¹⁰ WALCARIUS, A. Electroanalytical applications of mesoporous (organo)silicas. In: NALWA, H.S. (Ed.). **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**. California: American Scientific Publishers, 2004, v. 2, p. 857-893.

¹¹ KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992

¹² BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHITT, K. D.; CHU, C. T-W. D.; OLSON, H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular-sieves prepared with liquid-crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

¹³ ZHAO, D. Y.; FENG, J. L.; HUO, Q. S.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, p. 548-552, 1998.

¹⁴ LU, Y.; GANGULI, R.; DREWIEN, C. A.; ANDERSON, M. T.; BRINKER, C. J.; GONG, W.; GUO, Y.; SOYEZ, H.; DUNN, B.; HUANG, M. H; ZINK, J. I. Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol gel dip-coating. **Nature**, v. 389, p. 364-368, 1997.

¹⁵ BRINKER, C. J.; LU, Y.; SELLINGER, A.; FAN, H. Evaporation-induced self-assembly: Nanostructures made easy. **Advanced Materials**, v. 11, p. 579-585, 1999.

¹⁶ GROSSO, D.; CAGNOL, F.; SOLER-ILLIA, G. J. A. A.; CREPALDI, E. L.; AMENITSCH, H.; BRUNET-BRUNEAU, A.; BOURGEOIS, A.; SANCHEZ, C. Fundamentals of mesostructuring through evaporation-induced self-assembly. **Advanced Functional Materials**, v. 14, p. 309-322, 2004.

¹⁷ ETIENNE, M.; WALCARIUS, A. Evaporation induced self-assembly of templated silica and organosilica thin films on various electrode surfaces. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 1449-1456, 2005.

¹⁸ ZHENG, S.; GAO, L.; GUO, J. K. Synthesis and characterization of functionalized MCM-41 with copper- and manganese-phenanthroline complexes. **Journal of Solid-State Chemistry**, v. 152, p. 447-452, 2000. ¹⁹ PARK, O. H.; SEO, S. Y.; JI, J. I.; BAE, J. Y.; BAC, B. S. Photoluminescence of mesoporous silica films impregnated with an erbium complex. **Journal of Materials Research**, v. 18, p. 1039-1042, 2003.

²⁰ YIU, H. H. P.; WRIGHT, P. A. Enzymes supported on ordered mesoporous solids: a special case of an inorganic-organic hybrid. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 3690-3700, 2005.

²¹ CHARNAY, C.; BEGU, S.; TOUNE-PETEILH, C.; NICOLE, L.; LERNER, D. A.; DEVOISSELLE, J. M. Inclusion of ibuprofen in mesoporous templated silica: drug loading and release property. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 57, p. 533-540, 2004.

²² WU, J.; GROSS, A. F.; TOLBERT, S. H. Host-guest chemistry using an oriented mesoporous host: Alignment and isolation of a semiconducting polymer in the nanopores of are ordered silica matrix. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 2374-2384, 1999.

²³ CHOI, M.; KLEITZ, F.; LIU, D. N.; LEE, H. Y.; AHN, W. S.; RYOO, R. Controlled polymerization in mesoporous silica toward the design of organic-inorganic composite nanoporous materials. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 1924-1932, 2005.

²⁴ MOLLER, K.; BEIN, T. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 2950-2963, 1998.

²⁵ MASCHMEYER, T. Derivatised mesoporous solids. **Current Opinion in Solid State & Materials Science**, v. 3, p. 71-78, 1998.

²⁶ BURKETT, S. L.; SIMS, S. D.; MANN, S. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors. **Chemical Communications**, p. 1367-1368, 1996.

²⁷ MACQUARRIE, D. J. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM. **Chemical Communications**, p. 1961-1962, 1996.

²⁸ ASEFA, T.; MACLACHLAN, M. J.; COOMBS, N.; OZIN, G. A. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. **Nature**, v. 402, p. 867-871, 1999.

²⁹ MELDE, B. J.; HOLLAND, B. T.; BLANFORD, C. F.; STEIN, A. Mesoporous sieves with unified hybrid inorganic/organic frameworks. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 3302-3308, 1999.

³⁰ SAYARI, A.; HAMOUDI, S. Periodic mesoporous silica-based organic - Inorganic nanocomposite materials. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 3151-3168, 2001.

³¹ FRYXELL, G. E.; MATTIGOD, S. V.; LIN,Y.; WU, H.; FISKUM, S.; PARKER, K.; ZHENG, F.; YANTASEE, W.; ZEMANIAN, T. S.; ADDLEMAN, R. S.; LIU, J.; KEMNER, K.; KELLY, S.; FENG, X. D. Design and synthesis of self-assembled monolayers on mesoporous supports (SAMMS): The importance of ligand posture in functional nanomaterials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 2863-2874, 2007.

³² LIM, M. H.; STEIN, A. Comparative studies of grafting and direct syntheses of inorganicorganic hybrid mesoporous materials. **Chemistry of Materials**, v. 11, p. 3285-3295, 1999.

³³ MERCIER, L.; PINNAVAIA, T. J. Direct synthesis of hybrid organic-inorganic nanoporous silica by a neutral amine assembly route: Structure-function control by stoichiometric incorporation of organosiloxane molecules. **Chemistry of Materials**, v. 12, p. 188-196, 2000.

³⁴ CORRIU, R. J. P.; LANCELLE-BELTRAN, E.; MEHDI, A.; REYE', C.; BRANDE` S, S.; GUILARD, R. Ordered mesoporous hybrid materials containing cobalt(II) Schiff base complex. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 1355-1362, 2002.

³⁵ STEIN, A.; MELDE, B. J.; SCHRODEN, R. C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates - Nanoscopic reactors coming of age. **Advanced Materials**, v. 12, p. 1403-1419, 2000.

³⁶ MERCIER, L.; PINNAVAIA, T. J. Access in mesoporous materials: Advantages of a uniform pore structure in the design of a heavy metal ion adsorbent for environmental remediation. **Advanced Materials**, v. 9, p. 500-505, 1997.

³⁷ WALCARIUS, A.; ETIENNE, M.; LEBEAU, B. Rate of access to the binding sites in organically modified silicates. 2. Ordered mesoporous silicas grafted with amine or thiol groups. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 2161-2173, 2003.

³⁸ GALUS, Z. Laboratory techniques in electroanalytical chemistry. New York: Marcel Dekker, 1996. 806 p.

³⁹ HEYROVSKÝ, J. **Principles of polarography**. New York: Academic Press, 1966. 627 p.

⁴⁰ ADAMS, R. N. Electrochemistry at solid electrodes. New York: Marcel Dekker, 1969.308 p.

⁴¹ ADAMS, R. N. Carbon Paste Electrodes. Analytical Chemistry, v. 30, p. 1576, 1958.

⁴² PUNGOR, E.; SZEPESVÁRY, É. Voltammetric studies with silicone rubber-based graphite electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 43, p. 289-296, 1968.

⁴³ PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. D.; KUBOTA, L. T. Trends in amperometric electrodes modification for electroanalytical applications. **Quimica Nova**, v. 25, p. 1012-1021, 2002.

⁴⁴ KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. (Eds.). Laboratory techniques in eletroanalytical chemistry. New York: Marcel Dekker, 1996. 986 p.

⁴⁵ TALLMAN, D. E.; PETERSEN, S. L. Composite electrodes for electroanalysis: principles and applications. **Electroanalysis**, v. 2, p. 499-510, 1990.

⁴⁶ WALCARIUS, A. Electroanalytical applications of microporous zeolites and mesoporous (organo)silicas: Recent Trends. **Electroanalysis**, v. 20, p. 711-738, 2008.

⁴⁷ YANTASEE, W.; LIN, Y.; ZEMANIAN, T. S.; FRYXELL, G. E. Voltammetric detection of lead(II) and mercury(II) using a carbon paste electrode modified with thiol self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS). **Analyst**, v. 128, p. 467-472, 2003.

⁴⁸ SAYEN, S.; WALCARIUS, A. J. Electrochemical modulation of the ligand properties of organically modified mesoporous silicas. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 581, p. 70-78, 2005.

⁴⁹ GUO, H.; HE, N.; GE, S.; YANG, D.; ZHANG, J. MCM-41 mesoporous material modified carbon paste electrode for the determination of cardiac troponin I by anodic stripping voltammetry. **Talanta**, v. 68, p. 61-66, 2005.

⁵⁰ LI, J.; HUANG, M.; LIU, X.; WEI, H.; XU, Y.; XU, G.; WANG, E. Enhanced electrochemiluminescence sensor from tris(2,2 '-bipyridyl) ruthenium(II) incorporated into MCM-41 and an ionic liquid-based carbon paste electrode. **Analyst**, v. 132, p. 687-691, 2007.

⁵¹ WALCARIUS, A.; GANESAN, V. Ion-exchange properties and electrochemical characterization of quaternary ammonium-functionalized silica microspheres obtained by the surfactant template route. **Langmuir**, v. 22, p. 469-477, 2006.

⁵² ZHANG, H.-X.; CAO, A.-M.; HU, J.-S.; WAN, L.-J.; LEE, S.-T. Electrochemical sensor for detecting ultratrace nitroaromatic compounds using mesoporous SiO₂-modified electrode. **Analytical Chemistry**, v. 78, p. 1967-1971, 2006.

⁵³ XIAN, Y.; ZHOU, L.; WU, F.; LING, Y.; JIN, L. Encapsulation hemoglobin in ordered mesoporous silicas: Influence factors for immobilization and bio electrochemistry. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 142-148, 2007.

⁵⁴ JIANG, Y. X.; SONG, W. B.; LIU, Y.; WEI, B.; CAO, X. C.; XU, H. D. Electrochemical characterization of the host-guest nanocomposite material MCM-41-based iron and ruthenium complexes with bipyridine and phenanthroline. **Materials Chemistry and Physics**, v. 62, p. 109-114, 2000.

⁵⁵ DIAZ, I.; GARCIA, B.; ALONSO, B.; CASADO, C. M.; MORAN, M.; LOSADA, J.; PEREZ-PARIENTE, J. Ferrocenyl dendrimers incorporated into mesoporous silica: New hybrid redox-active materials. **Chemistry of Materials**, v. 15, p. 1073-1079, 2003.

⁵⁶ DOMENECH, A.; GARCIA, H.; CASADES, I.; ESPLA, M. Electrochemistry of 6-Nitro-1 ',3 ',3 '-trimethylspiro[2H-1-benzopyran-2,2 '-indoline] associated with zeolite Y and MCM-41 silicates. Light-driven site-selective electrocatalytic effect on N,N,N ',N 'tetramethylbenzidine oxidation. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 20064-20075, 2004.

⁵⁷ DOMENECH, A.; GARCIA, H.; CARBONELL, E. Electro- and magneto-electrochemistry of zeolite Y- and MCM-41-associated bipyrylium ion. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 577, p. 249-262, 2005.

⁵⁸ ALVARO, M.; FERRER, B.; GARCIA, H.; LAY, A.; TRINIDAD, F.; VALENCIANO, J. Remarkably high electrochemical charge uptake for modified electrodes of polyacetylene molecular wires encapsulated within zeolites and mesoporous MCM-41 aluminosilicate. **Chemical Physics Letters**, v. 356, p. 577-584, 2002.

⁵⁹ ZHANG, Q.; ZHANG, L.; LIU, B.; LU, X.; LI, J. Assembly of quantum dots-mesoporous silicate hybrid material for protein immobilization and direct electrochemistry. **Biosensors & Bioelectronics**, v. 23, p. 695-700, 2007.

⁶⁰ WU, S.; JU, H.; LIU, Y. Conductive mesocellular silica-carbon nanocomposite foams for immobilization, direct electrochemistry, and biosensing of proteins. **Advanced Functional Materials**, v. 17, p. 585-592, 2007.

⁶¹ FONT, J.; DE MARCH, P.; BUSQUE, F.; CASAS, E.; BENITEZ, M.; TERUEL, L.; GARCIA, H. Periodic mesoporous silica having covalently attached tris(bipyridine)ruthenium complex: synthesis, photovoltaic and electrochemiluminescent properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 17, p. 2336-2343, 2007.

⁶² ALVARO, M.; BENITEZ, M.; CABEZA, J. F.; GARCIA, H.; LEYVA, A. Electrochemiluminescence of a periodic mesoporous organosilica containing 9,10diarylanthracene units. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, p. 7532-7538, 2007.

⁶³ SONG, G.; VILLEMURE, C. Electrode modification with spin-coated films of mesoporous molecular sieve silicas. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 44/45, p. 679-689, 2001.

⁶⁴ ETIENNE, M.; QUACH, A.; GROSSO, D.; NICOLE, L.; SANCHEZ, C.; WALCARIUS, A. Molecular transport into mesostructured silica thin films: Electrochemical monitoring and comparison between p6m, P6(3)/mmc, and Pm3n structures. **Chemistry of Materials**, v. 19, p. 844-856, 2007.

⁶⁵ INNOCENZI, P.; MARTUCCI, A.; GUGLIELMI, M.; BEARZOTTI, A.; TRAVERSA, E. Electrical and structural characterisation of mesoporous silica thin films as humidity sensors. **Sensors and Actuators B-Chemical**, v. 76, p. 299-303, 2001.

⁶⁶ YANTASEE, W.; LIN, Y.; LI, X.; FRYXELL, G. E.; ZEMANIAN, T. S.; VISWANATHAN, V. V. Nanoengineered electrochemical sensor based on mesoporous silica thin-film functionalized with thiol-terminated monolayer. **Analyst**, v. 128, p. 899-904, 2003.

⁶⁷ LIU ,N.; DUNPHY, D. R.; ATANASSOV, P.; BUNGE, S. D.; CHEN, Z.; LOPEZ, G. P.; BOYLE, T. J.; BRINKER, C. J. Photoregulation of mass transport through a photoresponsive azobenzene-modified nanoporous membrane. **Nano Letters**, v. 4, p. 551-554, 2004.

⁶⁸ FATTAKHOVA-ROHLFING, D.; RATHOUSKY, J.; ROHLFING, Y.; BARTELS, O.; WARK, M. Functionalized mesoporous silica films as a matrix for anchoring electrochemically active guests. **Langmuir**, v. 21, p. 11320-11329, 2005.

⁶⁹ ETIENNE, M.; CORTOT, J.; WALCARIUS, A. Preconcentration electroanalysis at surfactant-templated thiol-functionalized silica thin films. **Electroanalysis,** v. 19, p. 129-138, 2007.

⁷⁰ ZHANG, L.; ZHANG, Q.; LI, J. Direct electrochemistry and electrocatalysis of hemoglobin immobilized in bimodal mesoporous silica and chitosan inorganic-organic hybrid film. **Electrochemistry Communications**, v. 9, p. 1530-1535, 2007.

⁷¹ CIMERMAN, C. N.; BOGIN, D. Micro-gravimetric determination of lead with mercaptobenzothiazole. **Analytica Chimica Acta**, v. 12, p. 218-266, 1955.

⁷² CHUDOBA, J.; TUCEK, F.; ZEIS, K. Biochemischer abbar von benzthiazol derivaten. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 5, p. 495-498, 1977.

⁷³ ETIENNE, M.; DELACÔTE, C.; WALCARIUS, A. In: NUNEZ, M. (Ed.). **Progress in electrochemistry research**. New York: Nova Science Publishers, 2005. p. 145–184.

⁷⁴ YANTASEE, W.; FRYXELL, G. E.; LIN, Y. Voltammetric analysis of europium at screenprinted electrodes modified with salicylamide self-assembled on mesoporous silica. **Analyst**, v. 131, p. 1342-1346, 2006.

⁷⁵ WALCARIUS, A.; METELKA, R.; DELACÔTE, C.; SAYEN, S.; VYTRAS, K. In: DEMIR, M. (Ed.). **Proceeding 4th aegean analytical chemistry days**. Heidelberg: Springer Berlin, 2004. p. 9–11.

⁷⁶ TAN, A. L. K.; SOUTAR, A. M. Hybrid sol-gel coatings for corrosion protection of copper. **Thin Solid Films**, v. 516, p. 5706-5709, 2008.

⁷⁷ WALCARIUS, A.; DESPAS, C.; TRENS, P.; HUDSON, M. J.; BESSIE`RE, J. Voltammetric in situ investigation of an MCM-41-modified carbon paste electrode - a new sensor. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 453, p. 249-252, 1998.

⁷⁸ WALCARIUS, A.; SIBOTTIER, E.; ETIENNE, M.; GHANBAJA, J. Electrochemically assisted self-assembly of mesoporous silica thin films. **Nature Materials**, v. 6, p. 602-608, 2007.

⁷⁹ YANTASEE, W.; TIMCHALK, C.; FRYXELL, G. E.; DOCKENDORFF, B. P.; LIN, Y. Automated portable analyzer for lead(II) based on sequential flow injection and nanostructured electrochemical sensors. **Talanta**, v. 68, p. 256-261, 2005.

⁸⁰ YANTASEE, W.; DEIBLER, L. A.; FRYXELL, G. E.; TIMCHALK, C.; LIN, Y. Screenprinted electrodes modified with functionalized mesoporous silica for voltammetric analysis of toxic metal ions. **Electrochemistry Communications**, v. 7, p. 1170-1176, 2005.

⁸¹ YANTASEE, W.; LIN, Y.; FRYXELL, G. E.; BUSCHE, B. J. Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS). **Analytica Chimica Acta**, v. 502, p. 207-212, 2004.

⁸² YANTASEE, W.; FRYXELL, G. E.; CONNER, M. M.; LIN, Y. Nanostructured electrochemical sensors based on functionalized nanoporous silica for voltammetric analysis of lead, mercury, and copper. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 5, p. 1537-1540, 2005.

⁸³ YANTASEE, W.; LIN, Y.; FRYXELL, G. E.; WANG, Z. Carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid functionalized mesoporous silica: A new mercury-free sensor for uranium detection. **Electroanalysis**, v. 16, p. 870-873, 2004.

⁸⁴ SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Principles of instrumental analysis**. 5. ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 1998. 917 p.

⁸⁵ RUPP, E. B.; ZUMAN, P.; SESTAKOVA, I.; HORAK, V. Polarographic-determination of some pesticides - application to a study of their adsorption on lignin. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 40, p. 2016-2021, 1992.

⁸⁶ SOUZA, D.; MACHADO, S .A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, p. 81-89, 2003.

⁸⁷ OSTERYOUNG, J. G.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 57, p. 101-110, 1985.

⁸⁸ OSTERYOUNG, J.; SCHREINER, M. M. Pulse voltammetry. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 1, p. 19, 1988.

⁸⁹ ALEIXO, L. M. **Voltametria:** conceitos e técnicas. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2000. 40 p. Apostila.

⁹⁰ OSTERYOUNG, J. G.; O'DEA, J. J. Square-wave voltammetry. In: BARD, A.J. **Electroanalytical chemistry**. New York: Marcel Dekker, 1982. v. 14.

⁹¹ RAMALEY, L.; KRAUSE JUNIOR, M. S. Theory of square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 1362-1365, 1969.

⁹² RAMALEY, L.; KRAUSE JUNIOR, M. S. Analytical application of square wave voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 11, p. 1365-1369, 1969.

⁹³ CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry at the dropping mercury electrode: theory. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 13, p. 1899-1903, 1977.

⁹⁴ CHRISTIE, J. H.; TURNER, J. A.; OSTERYOUNG, R. A. Square wave voltammetry at the dropping mercury electrode: experimental. **Analytical Chemistry**, v. 49, n. 13, p. 1904-1908, 1977.

⁹⁵ GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.

⁹⁶ ZHAO, D. Y.; YANG, P. D.; MARGOLESE, D. I.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Synthesis of continuous mesoporous silica thin films with three-dimensional accessible pore structures. **Chemical Communications**, v. 22, p. 2499-2500, 1998.

⁹⁷ MARINO, G.; CAVALHEIRO, E. T. G.; FERREIRA, A. G. Synthesis and characterization of amorphous silica modified with organic ligands. **Materials Science Forum**, v. 388, p. 455-456, 2004.

⁹⁸ MENDES, R. K.; CLARO-NETO, S.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a new rigid carbon–castor oil polyurethane composite as an electrode material. **Talanta**, v. 57, p. 909–917, 2002.

⁹⁹ SAYEN, S.; WALCARIUS, A. Electro-assisted generation of functionalized silica films on gold. **Electrochemistry Communications**, v. 5, p. 341-348, 2003.

¹⁰⁰ HUA, Z. L.; SHI, J. L.; WANG L.; ZHANG W. H. Preparation of mesoporous silica films on a glass slide: surfactant template removal by solvent extraction. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 292, p. 177-183, 2001.

¹⁰¹ THOMPSON, W. R.; CAI, M.; HO, M. K.; PEMBERTON, J. E. Hydrolysis and Condensation of Self-Assembled Monolayers of (3-Mercaptopropyl)trimethoxysilane on Ag and Au Surfaces. **Langmuir**, v. 13, p. 2291-2302, 1997.

¹⁰² QUINTANILLA, D. P.; HIERRO, I.; FAJARDO, M.; SIERRA, I. 2-mercaptothiazoline modified mesoporous silica for mercury removal from aqueous media. **Journal of Hazardous Materials**, v. 134, p. 245-256, 2006.

¹⁰³ CESARINO, I.; CAVALHEIRO, E. T. G. Characterization of thiol-functionalised silica films deposited on electrode surfaces. **Materials Research**, v. 11, p. 465-469, 2008.

¹⁰⁴ CESARINO, I.; MARINO, G.; MATOS, J. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. Using the organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica as a carbon paste electrode modifier: determination of cadmium ions by differential anodic pulse stripping voltammetry. **Journal of Brazilian Chemistry Society**, v. 18, p. 810-817, 2007.

¹⁰⁵ MARINO, G.; BERGAMINI, M. F.; TEIXEIRA, M. F. S.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalized amorphous silica in the cadmium determination in a differential pulse anodic stripping voltammetric procedure. **Talanta**, v. 59, p. 1021-1028, 2003.

¹⁰⁶ YOKOI, K.; YAMAGUCHI, A.; MIZUMACH, I. M.; KOIDE, T. Direct determination of trace concentrations of lead in fresh-water samples by adsorptive cathodic stripping voltammetry of a lead-calcein blue complex. **Analytica Chimica Acta**, v. 316, p. 363-369, 1995.

¹⁰⁷ INAM, R.; SOMER, G. A direct method for the determination of selenium and lead in cow's milk by differential pulse stripping voltammetry. **Food Chemistry**, v. 69, p. 345-350, 2000.

¹⁰⁸ RIPLEY, B. D.; THOMPSON, M. Regression techniques for the detection of analytical bias. **Analyst**, v. 112, p. 377-383, 1987.

¹⁰⁹ CESARINO, I.; MARINO, G.; MATOS, J. R; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a carbon paste electrode modified with organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica in the simultaneous determination of divalent lead, copper and mercury ions. **Talanta**, v. 75, p. 15-21, 2008.

¹¹⁰ CIMERMAN, C. N.; BOGIN, D. Micro-gravimetric determination of lead with mercaptobenzothiazole. **Analytica Chimica Acta**, v. 12, p. 218-226, 1955.

¹¹¹ BRASIL. Ministério do Desenvolvimento Urbano e Meio Ambiente. CONAMA. Resolução nº 357 de 17 de junho 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 18 de junho de 2005. Seção 1, p. 58-63.

¹¹² BRASIL. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, Complementação de Padrões de Identidade e Qualidade para Destilados Alcóolicos. Resolução n° 13 de 29 de junho 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 30 de junho de 2005. Seção 1, p. 4.

¹¹³ JAGNER, D.; SAHLIN, E.; AXELSSON, B. Rapid method for the determination of copper(II) and lead(II) in tap water using a portable potentiometric stripping analyzer. **Analytica Chimica Acta**, v. 278, p. 237-242, 1993.

¹¹⁴ RUBERTE SANCHEZ, M. L. R.; VYTRAS, K. Titrations of bivalent-metal ions with sodium tetraphenylborate in the presence of polyethylene-glycol. **Analyst**, v. 113, p. 959-963, 1988.

¹¹⁵ IJERI, V. S.; SRIVASTAVA, A. K. Voltammetric determination of lead at chemically modified electrodes based on crown ethers. **Analytical Sciences**, v. 17, p. 605-608, 2001.

¹¹⁶ AGRAZ, R.; SEVILLA, M. T.; HERNANDEZ, L. Chemically modified electrode for the simultaneous determination of trace-metals and speciation analysis. **Analytica Chimica Acta**, v. 273, p. 205-212, 1993.

¹¹⁷ LABUDA, J.; PLASKON, V. Determination of mercury ions on a diphenylcarbazone bulk modified graphite electrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 228, p. 259-263, 1990.
¹¹⁸ TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L.; PADILHA, P. M.; STRADIOTTO, N. R. Copper determination in ethanol fuel by differential pulse anodic stripping voltammetry at a solid paraffin-based carbon paste electrode modified with 2-aminothiazole organofunctionalized silica. **Talanta**, v. 71, p. 771-777, 2007.

¹¹⁹ CESARINO, I.; CAVALHEIRO, E. T. G.; BRETT C. M. A. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper and mercury ions using organofunctionalised SBA-15 nanostructured silica modified graphite–polyurethane composite electrode. **Electroanalysis**, no prelo.

¹²⁰ ALEMU, H.; CHANDRAVANSHI, B. S. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of copper(II) with N-phenylcinnamohydroxamic acid modified carbon paste electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 368, p. 165-173, 1998.

¹²¹ PORTUGAL. Ministério do Ambiente. Resolução nº 176 de 1 de agosto 1998. Diário da República, Lisboa, 13 de agosto de 1998. I-Série-A, p. 3676-3722.

¹²² TONLE, I. K.; NGAMENI, E.; WALCARIUS, A. Preconcentration and voltammetric analysis of mercury(II) at a carbon paste electrode modified with natural smectite-type clays grafted with organic chelating groups. **Sensors and Actuators B**, v. 110, p. 195-203, 2005.

¹²³ CABELLO-CARRAMOLINO, G.; PETIT-DOMINGUEZ, M. D. Application of new solgel electrochemical sensors to the determination of trace mercury. **Analytica Chimica Acta**, v. 614, p. 103-111, 2008.

¹²⁴ ENSAFI, A. A.; KHAYAMIAN, T.; BENVIDI, A.; MIRMOMTAZ, E. Simultaneous determination of copper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using artificial neural network. **Analytica Chimica Acta**, v. 561, p. 225-232, 2006.

¹²⁵ JAVANBAKHT, M.; BADIEI, A.; GANJALI, M. R.; NOROUZI, P.; HASHEMINASAB, A.; ABDOUSS, M. Use of organofunctionalized nanoporous silica gel to improve the lifetime of carbon paste electrode for determination of copper(II) ions. **Analytica Chimica Acta**, v. 601, p. 172-182, 2007.

¹²⁶ JAKMUNEE, J.; JUNSOMBOON, J. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic acid extract of glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric method. **Talanta**, v. 77, p. 172-175, 2008.

¹²⁷ HWANG, G. H.; HAN, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. **Talanta**, v. 76, p. 301-308, 2008.

¹²⁸ WU, Y.; LI, N. B.; LUO, H. Q. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 133, p. 677-681, 2008.

¹²⁹ CHAPMAN, C. S.; CAPODAGLIO, G.; TURETTA, C.; VAN DEN BERG, C. M. G. Benthic fluxes of copper, complexing ligands and thiol compounds in shallow lagoon waters. **Marine Environmental Research**, v. 67, p. 17-24, 2009.

¹³⁰ CANOVESE, L.; VISENTIN, F.; CHESSA, G.; LEVI, C.; DOLMELLA, A. Synthesis, stability constant determination, and structural study of some complexes of a zinc triad containing pyridyl-amine-quinoline and pyridylthio- quinoline. **European Journal of Inorganic Chemistry**, p. 3669-3680, 2007.

¹³¹ PELLISSIER, A.; BRETONNIERE, Y.; CHATTERTON, N.; PECAUT, J.; DELANGLE, P.; MAZZANTI, M. Relating structural and thermodynamic effects of the Pb(II) lone pair: a new picolinate ligand designed to accommodate Pb(II) lone pair leads to high stability and selectivity. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 3714-3725, 2007.

¹³² CESARINO, I.; CAVALHEIRO, E. T. G. Thiol-functionalized silica thin film modified electrode in determination of mercury ions in natural water. **Electroanalysis**, v. 20, p. 2301-2309, 2008.

¹³³ AL-KANDARY, J. A.; MANDANI, F. M. A.; AL-JIMAZ, A. S.; EL-SHERIF, A. A.; SHOUKRY, M. M. Synthesis and thermodynamic investigation of 4-amino-6-hydroxy-2-mercapto pyrimidine (AHMP) complexes with some selected divalent metal(II) ions. **Journal of Solution Chemistry**, v. 26, p. 247-257, 2007.

¹³⁴ JEONG, E. D.; WON, M. S.; SHIM, Y. B. Simultaneous determination of lead, copper, and mercury at a modified carbon-paste electrode containing humic-acid. **Electroanalysis**, v. 6, p. 887-893, 1994.

¹³⁵ NAVRATILOVA, Z. Hg(II) voltammetry on a 1,5-diphenylcarbazide containing carbon paste electrode. **Electroanalysis**, v. 3, p. 799-802, 1991.

¹³⁶ AGRAZ, R.; SEVILLA, M. T.; HERNANDEZ, L. Voltammetric quantification and speciation of mercury-compounds. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 390, p. 47-57, 1995.

¹³⁷ HERNANDEZ, P.; ALDA, E.; HERNANDEZ, L. Determination of mercury(II) using a modified electrode with zeolite. **Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie**, v. 327, p. 676-678, 1987.

¹³⁸ ZHOU, Y. X.; ZHU, G. Y.; WANG, E. K. Trace analysis at a mercaptoacetic acidmodified electrode. **Electroanalysis**, v. 6, p. 903-907, 1994.

¹³⁹ UGO, P. L.; MORETTO, M.; MAZZOCCHIN, G. A. Voltammetric determination of trace mercury in chloride media at glassy-carbon electrodes modified with polycationic ionomers. **Analytica Chimica Acta**, v. 305, p. 74-82, 1995.