UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Antonio Onias Mesquita Vêras

**Avaliação do uso de sílica e resina funcionalizadas
na modificação de eletrodos compósitos à base de grafite
para determinação de íons metálicos**

São Carlos

2015

Antonio Onias Mesquita Vêras

**Avaliação do uso de sílica e resina funcionalizadas
na modificação de eletrodos compósitos à base de grafite
para determinação de íons metálicos**

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da Universidade
de São Paulo, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Doutor em
Ciências.

Área de concentração: Química
Analítica e Inorgânica.

Orientador: Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos

2015

Dedicatória

*A Deus,
Ao meu pai, Guda e minha mãe, Onisia,
À minha irmã, Gusi,
Aos meus sogros, Edmundo e Fátima
Aos meus tesouros, Abigail e Rebecca*

Agradecimentos

A Jeová, meu Deus, incansável e tão paciente.

Aos meus pais por abdicarem de tudo para fornecer todos os recursos necessários para o meu crescimento profissional.

Aos amores da minha vida, minha esposa Abigail e minha filha Rebeca que me acompanham nos sorrisos, tristezas, sucessos e fracassos sempre tornando a vida mais leve e mais valiosa.

À minha irmã Susinha, sempre na torcida e em meus pensamentos.

Ao meu cunhado, Kekel e às minhas cunhadas, Rute e Édna (floco de neve) e meus sogros, Edmundo e Fátima que passaram a ser minha família, também.

Ao Prof. Dr. Éder por me aceitar em seu laboratório e me ajudar no andamento deste trabalho com seus conhecimentos, ensinamentos e também muita alegria.

À Deus, novamente, por colocar tantas pessoas maravilhosas em minha vida desde o Conjunto Acaracuzinho, Itapipoca e Fortaleza no Ceará, São Bernardo do Campo e São Carlos em São Paulo e que diariamente de forma científica ou humorística participaram e ainda participam da minha vida. Todos, inclusive você.

Ao Professor Dr. Educador e pai científico José Teixeira Freire, pela “injeção” de ânimo, ainda no mestrado, para retornar à vida acadêmica e à pesquisa.

À agência de fomento CAPES, pela bolsa concedida.

Ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo, pelos recursos, insumos e espaço físico.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pelos equipamentos e espaço físico.

RESUMO

Dois modificadores de eletrodos, sílica SBA-15 e resina poliestireno, ambos funcionalizados, foram usados na modificação de eletrodos compósitos à base de grafite. A sílica SBA-15 foi sintetizada e, posteriormente, organofuncionalizado pela rota heterogênea utilizando 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol como modificador. O material obtido foi caracterizado por termogravimetria, ressonância magnética nuclear ^{13}C , espectroscopia Raman e espalhamento de raios X a baixo ângulo. Os eletrodos de pasta de carbono modificados com esse material (CPE-SiATT) foram utilizados com êxito no desenvolvimento de um método eletroanalítico para determinação de mercúrio (Hg^{2+}) utilizando voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV). Após otimização dos parâmetros experimentais a curva analítica apresentou resposta linear no intervalo de 0,5 a 10,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ com limite de detecção (LOD) de 367 nmol L^{-1} . O método desenvolvido foi empregado na determinação de Hg^{2+} em revestimento interno de lâmpadas fluorescentes compactas e tubulares. Na comparação com espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite, os resultados concordaram ao nível de confiança de 95% conforme análise estatística usando o teste F e teste t de Student. Também foi desenvolvido um eletrodo de grafite-poliuretana modificado com a resina quelante QuadraPure[®]MPA (EGPU-QMPA). Esse dispositivo foi empregado no desenvolvimento de um método eletroanalítico para determinação sequencial de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em meio aquoso (mineral, rio e abastecimento urbano) baseado na redissolução anódica desses metais. Após otimização de parâmetros experimentais como composição do eletrodo, velocidade de varredura e potencial de acumulação, as curvas analíticas apresentaram intervalos lineares de 140 a 480 nmol L^{-1} (Cd^{2+}), 98 a 290 nmol L^{-1} (Pb^{2+}), 50 a 220 nmol L^{-1} (Cu^{2+}) e 50 a 290 nmol L^{-1} (Hg) e os LOD obtidos foram 140,0; 11,96; 19,44 e 21,37 nmol L^{-1} , respectivamente. O método desenvolvido foi aplicado na determinação desses quatro íons nas amostras de água citadas, sendo os resultados encontrados concordantes aos obtidos com a técnica de espectrometria de absorção atômica (FAAS). O etanol combustível foi escolhido para avaliar o desempenho desse mesmo eletrodo em meio não aquoso. Foi desenvolvido um método eletroanalítico para determinação sequencial de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} utilizando DPASV. Após otimização dos parâmetros, foram escolhidos LiCl 0,1 mol L^{-1} , como eletrólito suporte, $[\text{H}^+] = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$ com 5 minutos de acumulação em -1400 mV (vs. SCE). As curvas analíticas apresentaram intervalos lineares de 1,0 a 7,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para Zn^{2+} , 0,12 a 0,78 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para Pb^{2+} e 0,57 a 3,6 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para Cu^{2+} com limites de detecção de $2,21 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (Zn^{2+}), $26,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}), $68,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (Cu^{2+}). O método desenvolvido foi aplicado em amostras de etanol combustível obtidos de três estabelecimentos diferentes e os resultados concordaram com os obtidos por FAAS ao nível de confiança de 95% quando confrontados estatisticamente pelos testes F e t de Student. Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que os CPE-SiATT podem ser empregados na com êxito determinação de Hg^{2+} em amostras ambientais. Os resultados apresentados neste trabalho mostraram que os dispositivos desenvolvidos podem ser aplicados na determinação de alguns metais tóxicos atendendo os limites impostos pela legislação vigente. Além disso, disso o uso da resina funcionalizada foi um grande avanço no sentido de economia de tempo e estrutura de laboratório já que é obtida comercialmente e pronta para uso.

ABSTRACT

Two electrode modifiers, SBA-15 silica and polystyrene resin, both functionalized had been used in the modification of graphite-based composite electrodes used in the determination of metallic ions in fluorescent lamps powder, waters and ethanol fuel. SBA-15 silica was synthesized and organofunctionalized with 5-amino-1,3,4-thiadiazol-2-thiol and introduced in a carbon paste. The resulting device was used in the determination of mercury in fluorescent lamps internal coating, with a limit of detection (LOD) of 367 nmol L^{-1} , after 3 minutes pre-concentration time at -300 mV (vs. SCE). In the used samples the recovery was of 102% in average. Compared to graphite furnace atomic absorption (GFAAS) the results agreed within 95% confidence interval according to the t and F tests. Other composite electrode made with graphite and polyurethane was modified with the QuadraPure[®]MPA scavenging resin. In aqueous media such device was used in the determination of Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} in three water samples: mineral, tap and river. After optimizing experimental parameters such as electrode composition, scan rate (ν) and accumulation potential (E_{ac}), as respectively 2.5% (m/m) modifier, 15 mV s^{-1} and -1000 V , in $0.10 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ $\text{pH} = 3.0$ electrolyte, $\text{LOD} = 140.0$, 11.96 , 19.44 and $21.37 \text{ nmol L}^{-1}$, respectively for Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} ions. The same electrode was evaluated regarding its performance in the determination of Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} in an hydro-alcoholic medium represented by ethanol fuel, using LiCl as supporting electrolyte with hydrogenionic concentration of $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $E_{acc} = 5 \text{ minutes}$, at -1400 mV (vs. SCE). Under such conditions $\text{LOD} = 2.21 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (Zn^{2+}), $26.3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}), $68.6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (Cu^{2+}) were reached, with recoveries ranging from 96.8 to 100% (Zn^{2+}), 94.3 to 101% (Pb^{2+}) and 94.4 to 109% (Cu^{2+}). These results suggest that the electrodes are promising devices to be used in those samples, regarded the use of the standard addition procedure can avoid interferences from the species also present in the matrix.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔE	Amplitude de pulso
ATT	5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol
CFL	Lâmpada fluorescente compacta
CME	Eletrodos quimicamente modificados
CPE	Eletrodo de pasta de carbono
CPE-Si	Eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica
CPE-SiATT	Eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica organofuncionalizada
CPTS	Cloropropiltrimetoxissilano
CV	Voltametria cíclica
DMF	Dimetilformamida
Dp	Diâmetro de poro
DPASV	Voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial
E_{ac}	Potencial de acumulação
EDA	Etilenodiamina
EDL	Lâmpada de descarga sem eletrodo
EGPU	Eletrodo de grafite poliuretana
EGPU-QMPA	Eletrodo de grafite poliuretana modificado com resina QuadraPure [®] MPA
E_r	Erro relativo
GFAAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite
$I_{p,a}$	Corrente de pico anódico
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Sincrotron
LOD	Limite de detecção
MCPE	Eletrodo de pasta de carbono modificado
MEGPU	Eletrodo e grafite e poliuretana modificado
MPA	Mercaptofenil amino
QMPA	QuadraPure [®] MPA
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo
SCE	Eletrodo de calomelano saturado

Si	Sílica
SiATT	Sílica SBA-15 organofuncionalizada com o ligante ATT
STPF	Stabilized Temperature Platform Furnace
TFL	Lâmpada fluorescente tubular
TG	Termogravimetria
THGA	Tubo de grafite pirolítico com aquecimento transversal
t_{pc}	Tempo de pré-concentração
TU	Tiouréia

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Demonstração das rotas heterogênea e homogênea para organofuncionalização da sílica SBA-15.	24
Figura 2: Fórmula estrutural da resina comercial QuadraPure™MPA. No detalhe, em verde, a resina poliestireno.....	26
Figura 3: Estatística dos último 20 anos sobre trabalhos com MEPC ¹	28
Figura 4: Equilíbrio entre as formas tautoméricas da molécula 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol a(tiol) e b(tiona) em equilíbrio.	35
Figura 5: Esquema do procedimento usado na organofuncionalização da sílica SBA-15 mostrando a silanização com o ancorante 3-cloropropiltrimetoxisilano (CTPS), a incorporação do modificador com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT) resultando na forma da sílica modificada a. ou b.	37
Figura 8: Difratoograma de raios X a baixo ângulo da sílica SBA-15.....	43
Figura 9: Curvas TG da sílica modificada (—) e da sílica (—). Massa da amostra 5,0 mg ($\pm 0.1 \mu\text{g}$), razão de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL min^{-1}	44
Figura 10: Espectros FT-Raman do modificador (ATT) e da sílica SBA-15 modificada (SiATT). No detalhe, A) 3342 e 3253 cm^{-1} e B) 756 cm^{-1}	45
Figura 11: Espectro de RMN da amostra de sílica pura (SBA-15) e da sílica após funcionalização (SiATT).....	46
Figura 12: Espectro de RMN de ^{13}C da amostra SBA-15-ATT.....	47
Figura 13: Voltamogramas obtidos por DPASV a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $v = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, intervalo de potencial -400 a $+400 \text{ mV}$, $t_{pc} = 120\text{s}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $E_{ac} = -400 \text{ mV}$ para (a) CPE-SiATT presença somente de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0; (b) CPE na presença de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} ; (c) CPE-Si na presença de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} e (d) CPE-SiATT na presença de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Hg^{2+}	51
Figura 14: Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com CPE-SiATT em solução KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0, com as concentrações (mol L^{-1}) de Hg^{2+} : (1) $0,19 \times 10^{-6}$, (2) $0,28 \times 10^{-6}$, (3) $0,38 \times 10^{-6}$, (4) $0,46 \times 10^{-6}$ e (5) $0,55 \times 10^{-6}$. Intervalo de potencial $-0,4 \text{ mV}$ a $+0,4 \text{ mV}$, $t_{pc} = 15\text{min}$. No detalhe, a curva analítica.....	52
Figura 15: Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com eletrodo de pasta de carbono CPE-SiATT em solução KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0, e $t_{pc} = 3 \text{ min}$. No detalhe, a curva analítica.....	53
Figura 14: Proposta de mecanismo de acumulação e redissolução para mercúrio na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada.....	57
Figura 16: Efeito da composição do eletrodo de grafite poliuretana sem modificação e modificado com 2,5; 5 e 10 % QuadraPure®MPA (m/m) na I_{pa} de	

soluções contendo $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} sob $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta E = 50 \text{ mV}$; $t_{pc} = 120 \text{ s}$; $E_{pc} = -1000 \text{ mV}$	61
Figura 17: Efeito dos eletrólitos suporte: a) acetato; b) HNO_3 ; c) KNO_3 e d) KCl na resposta voltamétrica do EGPU-QMPA avaliado por DPASV de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} . Parâmetros: $t_{p,c}$: 120 s; E_{pc} : -1100 mV; amplitude: 50 mV; $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$ e intervalo de potenciais de -1000 a 500 mV.	62
Figura 18: Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o EGPU-QMPA (2,5 %) em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, após 5 min de pré-concentração em diferentes concentrações Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} sob parâmetros descritos na Tabela 8.	64
Figura 19: Curvas analíticas para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} obtidas com tempo de pré-concentração de 5 min sob as condições otimizadas descritas na Tabela 8.....	64
Figura 20: Voltamogramas de DPASV avaliando a porcentagem de etanol na determinação simultânea de $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} com $t_{pc} = 3 \text{ min}$ em -1,5 V (vs.SCE) em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH= 3,0. ...	71
Figura 21: Voltamogramas de DPASV registrados em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para EGPU-QMPA, após redissolução eletroquímica de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . $\Delta E = 25 \text{ mV}$, $t_{pc} = 3 \text{ min}$, intervalo de potencial de -1200 a 0 mV e $E_{pc} = -1200 \text{ mV}$	72
Figura 22: Voltamogramas de DPASV registrados em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para EGPU-QPURE, após redissolução eletroquímica de $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , com amplitude de pulso fixa em 50mV, variando as velocidades de varredura no intervalo de 10 a 40 mV s^{-1}	72
Figura 23: Curvas analíticas para Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} obtidas com $t_{pc} = 5 \text{ min}$ sob as condições otimizadas descritas no texto	74
Figura 24: Voltamogramas de DPASV e curvas de adição de padrão, obtidos com EGPU-QMPA para quantificação de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Zn^{2+}), $0,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}) e $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Cu^{2+}) na amostra comercial de etanol combustível-amostra 1 sob condições otimizadas e descritas no texto.....	77
Figura 25: Voltamogramas de DPASV e curvas de adição de padrão, obtidos com EGPU-QMPA para quantificação de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Zn^{2+}), $0,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}) e $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Cu^{2+}) na amostra comercial de etanol combustível-amostra 2 sob condições otimizadas e descritas no texto.....	78
Figura 26: Voltamogramas de DPASV e curvas de adição de padrão, obtidos com EGPU-QMPA para quantificação de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Zn^{2+}), $0,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}) e $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Cu^{2+}) na amostra comercial de etanol combustível-amostra 3 sob condições otimizadas e descritas no texto.....	79
Figura 26: Proposta de mecanismo de acumulação e redissolução para metais na superfície do eletrodo de grafite poliuretano modificado com QuadraPure [®] MPA. No detalhe, em verde, a resina de poliestireno.	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Composição dos eletrodos de pasta de carbono modificados com 5, 10 e 15% de SiATT (<i>m/m</i>)	38
Tabela 2: Composição dos eletrodos de grafite poliuretana modificados com 2,5; 5 e 10 % (<i>m/m</i>) de resina comercial	39
Tabela 3: Parâmetros otimizados de velocidade de varredura, amplitude de pulso, potencial de acumulação, tempo de pré-concentração e eletrólito suporte	50
Tabela 4: Efeito de alguns cátions divalentes no sinal de $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} ..	54
Tabela 5: Resultados dos experimentos de recuperação em amostras de LFT e LFC para três adições de Hg(II) com $t_{p,c}=3 \text{ min}$	55
Tabela 6: Resultados da comparação entre as concentrações de Hg^{2+} obtidas pelo método proposto e o método recomendado para as amostras TFL e CFL	56
Tabela 7: Correntes de pico anódico dos íons Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em meio Acetato, KCl, HNO_3 e KNO_3 como eletrólitos e seus respectivos potenciais (vs. SCE)	62
Tabela 8: Parâmetros otimizados de velocidade de varredura, amplitude de pulso, potencial de acumulação, tempo de pré-concentração e eletrólito suporte	63
Tabela 9: Região linear, limite de detecção e equação da reta para os quatro íons analisados	65
Tabela 10: Efeitos de cátions e ânions na resposta voltamétrica de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} , utilizando condições otimizadas, comparando as soluções com e sem espécie interferente	66
Tabela 11: Análise de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em amostras reais por DPASV e AAS	67
Tabela 12: Parâmetros otimizados para o uso do eletrodo de grafite poliuretana modificado com 2,5 % QuadraPure [®] -MPA (<i>m/m</i>) para determinação de íons Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível.....	73
Tabela 13: Efeitos de cátions e ânions na resposta voltamétrica de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , utilizando condições otimizadas, comparando as soluções com e sem espécie interferente	75
Tabela 14: Recuperação de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de etanol combustível por meio de DPASV e AAS.....	80
Tabela 15: Resultados de recuperação de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} nas amostras comerciais de etanol combustível.....	82

Sumário

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	15
1.1 Contaminação ambiental por metais pesados	16
1.1.1 Considerações sobre a contaminação da água	18
1.1.2 Considerações sobre contaminação ambiental por descarte de lâmpadas	18
1.2 Etanol combustível	20
1.3 Eletrodos modificados quimicamente	21
1.3.1 Sílicas nanoestruturadas	22
1.3.2 Resinas funcionalizadas	25
1.4 Aspectos gerais sobre a quantificação de metais	26
1.5 Eletrodo de pasta de carbono	27
1.5.1 Aplicação dos eletrodos de pasta de carbono modificados na determinação de metais em meio aquoso	28
1.6 Eletrodo compósito grafite-poliuretana	29
1.6.1 Aplicação do eletrodo compósito grafite poliuretana na determinação de metais em meio aquoso	31
1.6.2 Aplicação dos eletrodos compósitos Grafite poliuretana na determinação de metais em meio alcoólico	32
Objetivos	33
CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS	34
2.1 Síntese da sílica SBA-15 e sua organofuncionalização	35
2.1.1 Reagentes e soluções	35
2.1.2 Procedimento de síntese da sílica SBA-15	36
2.1.3 Procedimento de organofuncionalização da sílica SBA-15	36
2.2 Equipamentos usados na caracterização da sílica após síntese e organofuncionalização	37
2.2.1 FT-Raman	37

2.2.2 Espalhamento de raios X à baixo ângulo (SAXS)	37
2.2.3 Análise térmica	38
2.3 Preparação dos eletrodos de pasta de carbono modificados	38
2.4 Preparação dos eletrodos de grafite/poliuretana modificado com QuadraPure® MPA 38	
2.5 Equipamentos utilizados nas medidas voltamétricas	39
2.5.1 Medidas voltamétricas	39
2.5.2 Célula eletroquímica e Eletrodos	39
2.5.3 Amostragem e preparo de amostras	40
2.6 Métodos comparativos	40
2.6.1 Espectroscopia de Absorção Atômica com atomização em forno de grafite	40
2.6.2 Espectroscopia de Absorção Atômica	41
2.7 Descarte dos resíduos gerados	41
CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
3.1 Caracterização da sílica utilizada no trabalho	43
3.1.1 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)	43
3.1.2 Análise térmica	44
3.1.3 Espectroscopia Raman	45
3.1.4 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C	46
3.2 Avaliação do desempenho do eletrodo de pasta de carbono modificado com Sílica SBA-15 funcionalizada na determinação de íons mercúrio	49
3.2.1 Efeito da composição do CPE-SiATT	49
3.2.2 Demais parâmetros otimizados utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com SiATT	49
3.2.3 Comparação do comportamento voltamétrico dos íons mercúrio nos eletrodos de pasta de carbono	50
3.2.4 Curva analítica	51

3.2.5 Interferentes.....	54
3.2.6 Recuperação.....	55
3.2.7 Análise de mercúrio em resíduos de lâmpadas	56
3.2.8 Proposta de mecanismo de acumulação/redissolução dos íons na superfícies dos eletrodos modificados com sílica SBA-15 e com QuadraPure-MPA.	57
3.3 Avaliação do desempenho do eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com QuadraPure® MPA na determinação simultânea de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em água mineral, água de torneira e água de rio.....	60
3.3.1 Efeito da composição.....	60
3.3.2 Otimização dos eletrólitos suporte	61
3.3.3 Curva analítica	63
3.3.4 Interferentes.....	65
3.3.5 Aplicação do método voltamétrico na determinação de íons metálicos em amostras reais.....	66
3.4 Avaliação do desempenho do eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com QuadraPure® MPA na determinação simultânea de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível.	70
3.4.1 Efeito da porcentagem de etanol no meio.....	70
3.4.2 Velocidade de varredura	71
3.4.3 Curva analítica	73
3.4.4 Interferentes.....	75
3.4.5 Avaliação do método voltamétrico na determinação de zinco, chumbo e cobre em amostras comerciais de etanol combustível.....	76
3.4.6 Recuperação.....	81
CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO.....	85
CAPÍTULO 5– TRABALHOS FUTUROS.....	88
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS	90

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Introdução

Neste capítulo são apresentados os aspectos gerais a cerca das amostras que foram estudadas, das técnicas e dos modificadores utilizados na fabricação dos eletrodos de trabalho, bem como suas aplicações.

1.1 Contaminação ambiental por metais pesados

O uso inadequado de componentes químicos no setor industrial e na agricultura tem gerado problemas ambientais que causam grande impacto. Aliado à falta de controle no descarte desses compostos e alguns materiais, esse fato acaba por promover a contínua liberação de gases, metais potencialmente tóxicos, compostos voláteis e solúveis, sólidos suspensos, corantes nitrogenados e fosforados, entre outros agentes poluidores no ar, na água e no solo (1).

Dentre esses estão metais, que provém tanto de atividades industriais e domésticas como de fenômenos naturais. Alguns apresentam alta toxicidade causando sérios danos a seres humanos e animais. Outros, apesar de essenciais à vida, podem apresentar risco, quando em excesso.

O cobre e o zinco, por exemplo, são classificados como micronutrientes essenciais (4, 5). O cobre participa de processos bioquímicos em animais e plantas como transporte de elétrons, metabolismo do oxigênio (6). Apresenta características que o tornou útil na indústria e manufatura desde os tempos antigos como bom condutor elétrico e térmico, flexibilidade e resistência à corrosão (4). O excesso de cobre, no entanto, pode causar efeitos tóxicos que afetam órgãos como o fígado, músculos e provocam alterações das funções bioquímicas (7)

O zinco também tem sua importância industrial e biológica. No processo de galvanização, atua na proteção de peças de aço e ferro contra a corrosão sendo a indústrias automobilística e civil suas maiores consumidoras (8). No organismo está presente em mais de 300 enzimas participando, inclusive, do bom funcionamento do sistema imunológico (9,10). Porém, altas concentrações de zinco podem levar a desordens biológicas como letargia, problemas respiratórios, náuseas, diarreia e aumento do risco de câncer de próstata (11).

O cádmio é amplamente utilizado pela indústria no recobrimento de aço e ferro; como componente para pigmentos em plástico, vidros e cerâmica e em ligas metálicas. A contaminação do ambiente por cádmio pode ocorrer tanto por fontes naturais, por exemplo as erupções vulcânicas, quanto antrópicas. O processo de

Introdução

bioacumulação começa nos fitoplânctons e chega ao topo da cadeia alimentar em peixes e frutos do mar. (13). Segundo Järup e Akesson (14), outros alimentos são fontes importantes de contaminação por Cd, por exemplo, óleos vegetais, cereais, vegetais e raízes. É um elemento químico classificado como carcinogênico pela Agência Internacional de Pesquisa sobre Câncer (IARC) (15).

Desde o acidente na baía de Minamata, Japão, na década de 1950, o mundo voltou sua atenção para as vias de contaminação por mercúrio pelo ar, água, alimentos, medicamentos, produtos domésticos, etc (16). Os principais problemas de saúde causados por mercúrio são perda de memória, demência, distúrbios sensoriais, autismo, diminuição da taxa de fertilidade, dentre outros (11, 18). As lâmpadas fluorescentes são uma das principais fontes de contaminação do meio ambiente por mercúrio, como será apresentado mais adiante, nesse texto.

O chumbo é outro elemento de ocorrência natural que é utilizado desde o início da civilização. Grande parte do que é empregado pela indústria vem da exploração de minérios ou da reciclagem de metais ou baterias (19). Seus efeitos nocivos à saúde incluem disfunções neurológicas, efeitos hematológicos, endocrinológicos, renais, cardiológicos (20). Também faz parte do rol de substâncias classificadas como carcinogênicas pela IARC (20).

Embora normalmente se pense em metais pesados como poluentes da água, eles são, na maioria das vezes, transportados de um lugar para outro via atmosfera, como gases ou como espécies adsorvidas ou absorvidas sobre material particulado em suspensão (3). A contaminação dos solos pode ocorrer pelo descarte inadequado de produtos domésticos ou industrializados.

Sabe-se que os corpos d'água, sejam eles rios, mares, lagos ou lençóis freáticos, são o destino final de todo poluente solúvel lançado no ar ou no solo pelo homem ou por fenômenos naturais (1, 22).

Atualmente, a principal interferência humana que contribui para a contaminação do ar se dá pela queima de combustíveis (1). Há certa quantidade de poluentes que provoca danos ambientais de curto e longo prazo que já são conhecidos de longa data (1, 23). No etanol, por exemplo, pode haver a contaminação por metais tóxicos causados por razões que serão explicadas mais adiante.

Na sequência, serão apresentadas considerações gerais sobre as amostras estudadas nesse trabalho apresentando uma revisão bibliográfica relacionada.

1.1.1 Considerações sobre a contaminação da água

A preocupação com a qualidade da água cresce, proporcionalmente, com o aumento da população mundial. O desenvolvimento científico ainda não é suficiente para diminuir o sofrimento causado pela falta desse recurso. Segundo os dados mais recentes da UNICEF (24), cerca de nove milhões de crianças menores de cinco anos morrem a cada ano, devido à diarreia causada pelo uso de água não tratada. Ainda segundo o mesmo documento, aproximadamente um bilhão de pessoas no mundo não possui acesso à água potável.

É, portanto, uma preocupação válida para o desenvolvimento de metodologias a fim de verificar e quantificar possíveis contaminantes. Cesarino *et al.*, desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 para determinação simultânea de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em água natural, após 15 minutos de acumulação em -0,6 V (25). Os limites de detecção alcançados foram 4,0 nmol L⁻¹ para Pb²⁺, 200 nmol L⁻¹ para Cu²⁺ e 400 nmol L⁻¹ para Hg²⁺. Em outro trabalho (26), o mesmo grupo de pesquisa, alcançou limite de detecção para Hg(II) de 4,3 nmol L⁻¹ após otimizar um filme de sílica SBA-15 depositado sobre eletrodo de carbono vítreo. A sílica foi funcionalizada com mercaptopropiltrimetoxisilano.

1.1.2 Considerações sobre contaminação ambiental por descarte de lâmpadas

A primeira lâmpada incandescente foi construída por Heinrich Göbel, em 1854. Ele a usava para iluminar sua loja em Nova York alimentada por uma bateria. Sua invenção era composta por um bulbo de vidro onde se inseria o filamento feito de fios de bambu carbonizado (21). No entanto, só em 1879 a lâmpada comercial foi criada e patenteada por Thomas Alva Edison (28). Apesar de ter sido um grande avanço para a época, o invento nunca foi muito eficiente e ainda hoje só 5% da energia que consome é convertida em luz (29).

O funcionamento da lâmpada incandescente consiste no aquecimento de um filamento de tungstênio, sob vácuo. O filamento é aquecido até ficar incandescente e

Introdução

emitir luz. Neste processo grande parte da energia é dissipada na forma de calor. Por isso, os esforços para criar fontes de luz artificiais melhores e mais eficientes sempre foram e ainda são, uma preocupação (30).

Atualmente o Brasil, segue a tendência mundial de eliminar gradativamente o uso de lâmpadas incandescentes e substituí-las por alternativas mais eficientes como as fluorescentes (31). Assim, a partir de 2013, a exemplo dos países da Europa, o país começou um processo de banimento daquelas lâmpadas, o qual deve ser concluído até o ano 2017 (29).

A lâmpada fluorescente foi desenvolvida em 1938 por Nikola Tesla (32). É constituída por um tubo de vidro recoberto internamente por um material a base de fósforo, o halofosfato de cálcio $[\text{Ca}_5(\text{F},\text{Cl})(\text{PO}_4)_3:\text{Sb}, \text{Mn}]$. A este pó podem ser adicionados outros materiais que darão outras tonalidades a luz produzida (27). Além disso, possui vapor de mercúrio que é fundamental para a produção da luz desejada (34).

Durante o funcionamento da lâmpada fluorescente, forma-se um arco voltaico fazendo com que elétrons colidam com os átomos de argônio, que passam a emitir mais elétrons. Esses colidem com os átomos do vapor de mercúrio que ficam energizados e emitem radiação ultravioleta (UV). Os raios UV atingem a camada fosforosa produzindo fluorescência e emitindo radiação eletromagnética na região do visível (33).

O incentivo ao uso de lâmpadas fluorescentes no Brasil foi intensificado com o “*apagão elétrico*” ocorrido em 2001. Após esse fato, o consumo dessa fonte de luz alternativa aumentou 20% por ano até os dias atuais (35). As vantagens desse tipo de lâmpada em relação às incandescentes são a eficiência luminosa de 3 a 6 vezes maior, vida útil de 4 a 15 vezes mais longa e 80% de redução no consumo de energia (33). Apesar das vantagens econômicas, a grande preocupação está no descarte desse material.

Devido à presença de mercúrio e outros componentes tóxicos, as lâmpadas fluorescentes descartadas são classificadas como Resíduo Classe I (perigoso) (30). Segundo a Lei nº 12.305, de 2 de agosto de 2010 (37) os fabricantes são responsáveis pela coleta e reciclagem do material fora de uso. Atualmente, a quantidade de mercúrio contida nas lâmpadas fluorescentes tubulares é, em média, de 8,0 mg (38). Não é uma quantidade preocupante se for levado em conta apenas uma lâmpada.

Introdução

Porém, usando o Brasil como exemplo, onde são comercializadas cerca de 200 milhões de unidades por ano (35) e menos de 5% das lâmpadas descartadas recebe algum tipo de tratamento (39, 40), 190 milhões de lâmpadas, em média, são jogadas indiscriminadamente em aterros sanitários. Em um cálculo simples, pode-se estimar que estejam sendo despejadas no meio ambiente mais de 1,6 Ton de mercúrio por ano, via descarta inadequado dessas lâmpadas.

A sua forma inorgânica, Hg^{2+} pode sofrer metilação no meio ambiente por bactérias sendo completamente absorvido pelo trato gastrointestinal (18). Dessa forma, a facilidade com que este metal entra nos níveis tróficos preocupa, pois a tendência é ocorrer um acúmulo desse contaminante por meio de um processo denominado biomagnificação (41) de forma que a concentração aumenta até o consumidor final, seres vivos.

Os efeitos tóxicos ao cérebro, rins, pulmões e desenvolvimento de doenças cardiovasculares são conhecidos de longa data (16-18, 42). Portanto, todo esforço na tentativa de minimizar os danos causados é plausível. Infelizmente, esses não são os únicos meios de contaminação aos quais os seres vivos estão sujeitos.

Com o conforto trazido pelo desenvolvimento tecnológico, surgem outros problemas que afetam, tanto o meio ambiente, quanto o desempenho da própria tecnologia como, por exemplo, os automóveis.

1.2 Etanol combustível

Em 1826, o americano Samuel Morey patenteou o primeiro motor movido a etanol (43). No Brasil, o etanol é usado como combustível para automóveis desde 1925 devido às sucessivas crises do setor açucareiro e a tentativa de reduzir a dependência do petróleo importado (44).

Além disso, na década de 1970, a preocupação com a qualidade do ar das grandes cidades foi um incentivo para muitos países, dentre eles o Brasil, pela busca de alternativas energéticas (45).

Apoiado em apelos econômicos e ecológicos, criou-se em 1975 o Programa Brasileiro de Etanol, também conhecido por ProAlcool (46). Considerado como um marco no uso de biocombustíveis em larga escala, teve seu fim em 1985. Só a partir de 2004, com a regulamentação do PROINFA - Programa de Incentivo as Fontes

Introdução

Renováveis de Energia Elétrica, foi retomada a demanda por esse combustível (47, 48)

Atualmente, além de ser disponibilizado nos postos sob a forma hidratada com teor variando de 97,1 a 97,8 % (v/v), sua forma anidra é adicionada à gasolina perfazendo hoje 30% (v/v) (49).

Segundo Departamento Nacional de Trânsito (DENATRAN) a frota de automóveis no Brasil já havia passado dos 86.000.000 de unidades em dezembro de 2014 (50). Esse aumento da demanda (54 bilhões de litros/ano) é acompanhado pela preocupação com a qualidade (51).

Além dos problemas advindos das diversas formas de adulteração dos combustíveis (52), há também o controle com relação ao teor de metais. A legislação brasileira só regulamenta os teores máximos de ferro (5 µg/g), sódio (2 µg/g) e cobre (0,07 µg/g) (53). Porém, alguns trabalhos sugerem que outras espécies potencialmente tóxicas podem estar presentes e provêm do processo de produção, transporte e armazenamento (52, 54).

Há, portanto, uma necessidade justificada para o desenvolvimento de métodos e meios para o controle desses contaminantes no meio ambiente. A seguir, são apresentadas algumas metodologias presentes na literatura para a determinação desses metais nas amostras citadas.

1.3 Eletrodos modificados quimicamente

O advento do termo *eletrodo modificado quimicamente* (CME) ocorreu devido ao trabalho de Murray *et al.* que, em 1975, descrevem a modificação química da superfície de eletrodos de SnO₂ via organossilanos (55).

Os CME têm mostrado bastante eficiência na determinação de metais, inclusive quando estes estão presentes em níveis traço. A imobilização de espécies químicas sobre a superfície de eletrodo pode melhorar sua reatividade a ponto de estabelecer interações específicas com o analito de interesse, tornando-os poderosas ferramentas em diversas aplicações como eletrocatalise, determinação de íons metálicos e fármacos em amostras biológicas e ambientais (56-59).

Dentre a variedade de eletrodos disponíveis e susceptíveis a modificações, destacam-se, para este trabalho, o de pasta de carbono e o de grafite-poliuretano.

Introdução

Cesarino e colaboradores confeccionaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 modificada com benzotiazol-2-tiol na determinação de chumbo, cobre e mercúrio em água natural e cachaça. Utilizando voltametria anódica de pulso diferencial. Sob condições otimizadas obtiveram limites de detecção de $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}), $2,0 \times 10^{-7}$ (Cu^{2+}) e $4,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (Hg^{2+}).

Parsaei; Asadi e Khodadoust (2015) confeccionaram um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanoesferas de magnetita adicionado de complexo de base de Schiff com Cobalto (II). Com esse eletrodo, determinaram nitrito em águas de três fontes (torneira, água de nascente e água mineral) com recuperações entre 96,0 e 106,0 % (60).

Cesarino *et al.*, confeccionaram um eletrodo composto de grafite e poliuretana modificado com sílica SBA-15 funcionalizada com benzotiazol-2-tiol que foi caracterizado por voltametria de onda quadrada e espectroscopia de impedância eletroquímica e utilizado para determinação simultânea de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio no intervalo de potenciais entre -1,1 e -0,6 V em solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 3,0 (61).

No presente trabalho, foram utilizados dois tipos de eletrodos: pasta de carbono (CPE) e grafite-poliuretana (EGPU). Portanto, o texto a seguir aborda aspectos gerais sobre esses dois tipos de sensores.

1.3.1 Sílicas nanoestruturadas

As peneiras moleculares mesoporosas foram descobertas em 1992 por pesquisadores da Mobil Corporation e denominadas M41S (62, 63). Dependendo da rota de síntese, podem ser obtidas fases hexagonais (MCM-41), cúbicas (MCM-48) e lamelares (MCM-50). Dentre elas destaca-se a MCM-41 que se tornou a mais investigada devida sua facilidade de síntese e maior estabilidade térmica em comparação com as outras.

Em 1998, Zhao e colaboradores apresentaram uma nova família de peneiras moleculares altamente ordenadas denominadas SBA (acrônimo para Santa Barbara Acids) (64). Dentre elas se sobressai a estrutura SBA-15 formada por um arranjo hexagonal de mesoporos similar aquela apresentada pela MCM-41. A diferença é a espessura da parede, que no caso da SBA-15 é maior (entre 3 e 6 nm) e o diâmetro

Introdução

de poros na faixa de 4 a 14 nm (65). Isso significa maior estabilidade térmica e hidrotérmica, aumentando seu potencial de aplicação.

A síntese da SBA-15 é realizada em meio ácido empregando copolímeros triblocos como molde sob a fórmula geral $OE_nOP_mEO_n$, os quais são formados por blocos de óxido de etileno $(OE)_n$ e óxido de propileno $(OP)_m$. Semelhante ao que foi realizado por Zhao e colaboradores (50), no presente trabalho também foi utilizado o copolímero tribloco Pluronic P123[®], $OE_{20}OP_{70}OE_{20}$, que proporciona a formação da estrutura SBA-15. A característica hidrofílica e hidrofóbica das cadeias do polímero de óxido de etileno e óxido de propileno, respectivamente, conduz a formação de micelas cilíndricas. Após a calcinação, o material resultante apresenta os mesoporos característicos (65).

O uso de sílica SBA-15 como matriz para imobilização de grupos orgânicos é possível devido à elevada densidade de grupos silanól ($Si-OH$), suscetíveis à reação com grupos orgânicos ou agentes silanizantes (66). Esta característica facilita a modificação, ou funcionalização de sua superfície que pode ocorrer por dopagem (67) ou ligação covalente (68) de grupos orgânicos.

A modificação por ligação covalente é de interesse deste trabalho e pode ser realizada por três métodos diferentes: pós-síntese com reagentes organossilanos nos materiais sintetizados (66), funcionalização direta por condensação dos precursores silano e organossilano na presença do surfactante (69) e pontes de precursores silsesquioxanos que são condensados com silano na presença do surfactante para formar materiais híbridos mesoporosos contendo grupos organofuncionais em seu interior (70).

O primeiro método de modificação pode ser alcançado por duas rotas: heterogênea ou homogênea, apresentadas na Figura 1. Ambas as rotas resultam em um mesmo produto de reação. Na heterogênea, a síntese é feita com a modificação prévia do suporte com o agente silanizante para que ocorra o ancoramento do grupo orgânico de interesse em etapa posterior. Já na rota homogênea, faz-se a reação do agente silanizante com o grupo de interesse, obtendo-se um novo agente silanizante que é imobilizado no suporte.

Figura 1: Demonstração das rotas heterogênea e homogênea, para organofuncionalização da sílica SBA-15.

Os novos materiais obtidos por esta técnica apresentam características do suporte inorgânico que são a estabilidade térmica, química e mecânica, e as características do grupo imobilizado. Qualidades que são de suma importância para aplicações analíticas como, por exemplo, em catálise (71) extração em fase sólida (73) e desenvolvimento de sensores (72, 61).

Cesarino *et al.*, utilizaram a adicionaram o benzotiazol-2-tiol na sílica SBA-15 por meio da rota heterogênea. Posteriormente, utilizaram o produto dessa reação para modificar um eletrodo compósito grafite poliuretana para determinação de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio por voltametria de pulso diferencial por redissolução anódica (DPASV) (61).

Introdução

Walcarius e colaboradores apresentaram uma ampla revisão sobre a modificação de eletrodos com sílicas nanoestruturadas (59-74). As características que tornaram a SBA-15 bastante estudada, aliada ao potencial já conhecido dos eletrodos descritos anteriormente são exploradas nesse trabalho.

1.3.2 Resinas funcionalizadas

Segundo Cunha *et al.* (75), as resinas quelantes surgiram como uma necessidade de alternativa aos extratores líquido-líquido. Um dos fatores mais importantes nesse tipo de material é a distribuição e controle da porosidade durante a síntese (76). Atualmente, são disponibilizadas, comercialmente, uma grande variedade dessas resinas.

As resinas funcionalizadas utilizadas neste trabalho têm o nome comercial QuadraPure[®]. Nas indústrias química e farmacêutica são usadas como agentes de purificação evitando a contaminação dos seus produtos por metais (77).

A composição da resina é poliestireno e a estrutura pode ser microporosa ($D_p < 2$ nm) ou macroporosa ($D_p > 50$ nm) diversificando seu uso em diferentes processos de purificação industrial (63). Há uma variedade de grupos funcionais que modificam essas resinas e que são específicos para determinados grupos de metais.

Apesar das informações fornecidas pelo fabricante, prometerem uma ampla variedade de analitos suscetíveis a complexação, a maioria dos trabalhos apresentados na literatura dedicam-se a poucos metais como o paládio. Até o momento, os resultados encontrados concentram-se mais na área da catálise (79-84), onde Liewet *et al.* (64) utilizaram QuadraPure[®] EDA e os demais, QuadraPure[®] TU sendo todos utilizados especificamente para Pd. Também são encontrados trabalho relacionados à extração em fase sólida (85, 86) e apenas um usando voltametria (87).

Com relação ao trabalho voltado para voltametria, Mikysek *et al.* (65) modificaram um eletrodo de pasta de carbono com QuadraPure TU na proporção 30% (v/v) para determinação de íons Pb(II) em água natural, água de torneira e lodo de esgoto industrial. Sob condições otimizadas, a eletrodeposição foi realizada em -1,0 V por 15 min e, para a redissolução do metal, foi usada a voltametria de onda quadrada num intervalo de potencial de -1,0 a 0 V com velocidade de 125 mV s⁻¹.

Introdução

A resina utilizada para modificação do EGPU do presente trabalho foi a QuadraPure[®]MPA, cuja fórmula estrutural está apresentada na Figura 2

Figura 2: Fórmula estrutural da resina comercial QuadraPure[™]MPA. O círculo verde representa a resina poliestireno.

Essa resina apresenta um grupo tiol que pode participar da complexação de metais de interesse para este trabalho (88, 25), motivo principal para a escolha da QuadraPure[®]MPA.

Os eletrodos usados na obtenção dos dados para esta tese foram de pasta de carbono e grafite-poliuretana que serão abordados nos subtópicos a seguir. No primeiro, foi utilizada a sílica SBA-15 como modificador. No segundo, a resina comercial QuadraPure[®]MPA.

1.4 Aspectos gerais sobre a quantificação de metais

A necessidade de verificar a presença de metais tóxicos no meio ambiente instiga o desenvolvimento de muitas metodologias analíticas e de novos sensores. Como estes metais se apresentam na natureza em concentrações extremamente baixas, faz-se necessário o uso de técnicas sensíveis, precisas e seletivas.

Os métodos não eletroquímicos para diferenciação e quantificação das formas orgânicas e inorgânicas de mercúrio, por exemplo, incluem a extração em solventes orgânicos (89), extração via formação de complexo e sua posterior determinação por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (90), pré-concentração com resinas (91), espectrometria de absorção atômica (92), dentre outras.

A Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS) é bastante apropriada para a análise de elementos traço em sedimentos, tecidos biológicos, fluidos corpóreos, água, alimentos, combustíveis, e outros, sendo

Introdução

amplamente usada devido à sua seletividade, sensibilidade e capacidade de analisar amostras com a mínima ou nenhuma preparação (93-97).

As técnicas eletroanalíticas podem apresentar alternativas para esse tipo de determinação gerando menos resíduos, aliados a facilidade de minituarização para análise em campo. A seguir serão abordados alguns aspectos sobre os eletrodos de pasta de carbono e compósito grafite poliuretana, os quais foram usados neste trabalho.

1.5 Eletrodo de pasta de carbono

O eletrodo de pasta de carbono foi sugerido pela primeira vez em 1958 por Ralph Norman Adams como uma alternativa ao eletrodo gotejante de mercúrio (98). Seu objetivo era abranger potenciais mais positivos, nos quais o eletrodo de mercúrio não podia ser aplicado devido à sua oxidação.

Sua primeira modificação apresentada na literatura resultou do trabalho de Kuwana e French (99), em 1964, em que líquidos orgânicos foram incorporados à superfície a fim de aumentar a atividade eletrocatalítica. A partir de então surgiu o conceito de agente modificador abrindo a possibilidade para mais pesquisadores desenvolverem novas propostas de eletrodos.

Um grande impulso na modificação foi conseguido com a publicação, em 1981, do trabalho de Ravichandran e Baldwin (100). Ali, foi apresentada uma metodologia de mistura direta do agente modificador à pasta de carbono, fato que contribuiu ainda mais para o interesse no uso desse sensor.

Esta facilidade na modificação química, apenas adicionando o modificador à mistura de carbono e do aglutinante, tornou o MCPE um dispositivo bastante versátil podendo ser aplicado na determinação de diversos analitos de interesse que vão de metais pesados a fármacos como abordado artigo de revisão de Švancara *et al.* (58).

Na Figura 3, são apresentados os resultados de uma pesquisa realizada na base de dados *Web of Science* sobre o número de trabalhos publicados a respeito dos MCPE's nos últimos 20 anos.

Figura 3: Estatística dos últimos 20 anos sobre trabalhos com MEPC¹.

¹ A pesquisa termina no meio de 2015. Por isso, o valor menor do que o de 2014.

A pesquisa abrange o período entre 1995 a 2015. Foram utilizados os termos *carbon paste electrode* adicionado do termo **modif**, para restringir a busca a trabalhos que tratavam de modificação de CPE.

Nota-se que o interesse por esse tipo de eletrodo ainda é expressivo e, com isso, pode-se imaginar que a gama de aplicações e as possibilidades de modificação ainda são um grande atrativo.

1.5.1 Aplicação dos eletrodos de pasta de carbono modificados na determinação de metais em meio aquoso

A seguir são apresentados alguns exemplos recentes do uso de eletrodos de pasta de carbono modificados na determinação de metais em meio aquoso.

Niu *et al.* (2015) desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanopartículas de bismuto para determinar Cd^{2+} , Pb^{2+} e Ni^{2+} em águas de diversas fontes. Para determinação de cádmio e chumbo foi utilizada voltametria de onda quadrada com redissolução anódica (SWASV) em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5. Já para a determinação de níquel, a voltametria de onda quadrada com redissolução catódica adsorbtiva (SWAdCSV) foi a técnica utilizada em tampão amônia $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH = 9,2 e dimetilglioxima (DMG) como agente quelante (101).

A sílica amorfa organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol foi usada na confecção de outro MCPE por Marino *et al.* (102) para determinação de cádmio em água natural com recuperação de 95,6 a 105%. Nesse eletrodo, a modificação foi de

Introdução

15% (*m/m*). As medidas foram realizadas em tampão fosfato pH= 4 aplicando-se potencial de acumulação em -0,8 V por 1 min.

Bagheri *et al.* (103), obtiveram bons resultados na determinação simultânea de Cd^{2+} , Pb^{2+} e Hg^{2+} em amostras de solo, gasolina, peixe, água de torneira e de descarte utilizando um MCPE modificado com trifenilfosfina / nanotubos de carbono. Após condições de trabalho otimizadas, os limites de detecção foram de $6,0 \times 10^{-11}$, $9,2 \times 10^{-11}$ e $7,4 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹ para cádmio, chumbo e mercúrio, respectivamente.

Utilizando a sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol para modificar um CPE, Cesarino *et al.* (25) determinaram chumbo, cobre e mercúrio simultaneamente em água de poço usando DPASV. As amostras de água foram fortificadas com $2,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ dos analitos de interesse e determinadas em solução de fosfato 0,1 mol L⁻¹, pH= 3,0. Comparados com espectroscopia de absorção atômica, o método desenvolvidos mostrou-se eficiente.

Em outro trabalho, mas com o mesmo tipo de MCPE, Cesarino *et al.* (104) avaliaram seu desempenho na determinação de íons cádmio em água de lago por DPASV, em solução fosfato, pH= 3,0, amplitude de pulso de 100 mV e 2 min de pré-concentração obtendo limite de detecção de $4,5 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Quando aplicada a metodologia em amostra real, as recuperações foram em média de 96,4%.

1.6 Eletrodo compósito grafite-poliuretana

Outro sensor de interesse é o eletrodo compósito de grafite poliuretana. O eletrodo utilizado no presente trabalho foi desenvolvido pelo Laboratório de Análise Térmica e Química de Soluções (LATEQS) – USP – São Carlos. Em 2002, Mendes; Claro Neto e Cavalheiro publicaram o trabalho em que esse eletrodo foi caracterizado por voltametria cíclica e DPV variando o pH entre 1 e 13. O eletrodo apresentou reprodutibilidade, boa resistência elétrica e mecânica, fácil confecção e renovação da superfície (78).

A resina utilizada na confecção desse eletrodo provém do óleo de mamona (*Ricinus communis* L) e contém cerca de 95% de ácido ricinoléico (106) que contribui para algumas características atrativas do produto final. Dentre as principais vantagens, destacam-se o processo de cura a temperatura ambiente; elevada natureza hidrofóbica, facilidade de renovação da superfície, possibilidade de

Introdução

incorporação de modificadores por simples homogeneização e resistência a solventes orgânicos, possibilitando o uso em solventes não aquosos (105, 107 e 108).

Esses eletrodos já foram aplicados em diferentes amostras como fluido cérebro espinhal sintético (80), reveladores fotográficos (110), água, urina (111), leite (112), bebidas destiladas, chás (113) e combustíveis (114, 115) na determinação de uma grande variedade de analitos como metais, compostos orgânicos e fármacos (57, 61, 116). Detalhes sobre esses eletrodos na determinação de outros analitos como fármacos podem ser encontrados nos trabalhos de Cervini (108) e Calixto (112)

A preparação do EGPU envolve etapas mais demoradas quando comparado com o procedimento usado na confecção do eletrodo de pasta de carbono. No entanto, uma de suas vantagens é resistência a solventes orgânicos. Característica que foi vantajosa nas determinações de íons metálicos em etanol combustível. Deve-se destacar também a vida útil mais longa atrelada à possibilidade de modificação química e confecção em outros formatos ou geometrias (114,115, 117-119)

Cesarino, Cavalheiro e Brett, em 2009, apresentaram os resultados obtidos após modificação do EGPU com sílica SBA-15 organofuncionalizada, na determinação simultânea de metais em água de rio.

Cervini e Cavalheiro (117) desenvolveram um EGPU modificado polímero impresso molecularmente (MIP). Esse sensor foi utilizado na determinação de paracetamol e foi alcançado um limite de detecção de $6,7 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Pereira, Cervini e Cavalheiro (119) também modificaram o EGPU com MIP's para determinação de ácido fólico em formulações farmacêuticas. Além disso, os autores apresentam uma discussão aprofundada sobre a eficiência dos MIP's relação ao tamanho das moléculas-alvo. Os resultados obtidos são comparáveis ao método oficial (HPLC).

Em 2013, Saciloto, Cervini e Cavalheiro apresentaram um novo formato para o EGPU como um eletrodo impresso e descartável. Em trabalhos iniciais os autores demonstraram a eficiência desse sensor na determinação de fármacos como acetaminofeno (116) e o mesmo associado à cafeína (120). Mais tarde, apresentaram resultados da determinação simultânea de zinco, chumbo, cobre e

Introdução

mercúrio em etanol combustível utilizando o mesmo formato de EGPU, agora modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol (115).

O EGPU também já foi modificado com base de Schiff. Santos e Cavalheiro (121) utilizaram um complexo de $[\text{Cu}^{\text{III}}\text{Salen}]$, na confecção de um eletrodo de grafite e poliuretana modificado (MEGPU) avaliado como sensor bio-mimético, usando dopamina como sonda eletroquímica. O eletrodo foi aplicado em formulações farmacêuticas apresentando resultados concordantes com o método oficial, de acordo com análises estatísticas.

1.6.1 Aplicação do eletrodo composto grafite poliuretana na determinação de metais em meio aquoso

Com relação às aplicações dos MEGPU em amostras de água para determinação de íons metálicos, algumas publicações já demonstraram a versatilidade e eficiência desses eletrodos.

Cesarino *et al.* (122) avaliaram o desempenho de um EGPU com filme de bismuto depositado em sua superfície na determinação simultânea de zinco, cádmio, chumbo, cobre e mercúrio em solução tampão de acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, pH 4,5. Ao aplicar em amostras de água de torneira, o eletrodo foi eficiente para quantificar aqueles íons, não sendo afetado pela presença de interferentes. Para essas determinações foi adicionado juntamente aos analitos, $48 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Bi(III) o que aumentou consideravelmente o valor das corrente de pico anódicas. Exceto para cobre que permaneceu praticamente igual à medida antes da adição de Bi(III). O potencial de acumulação aplicado foi em $-1,4 \text{ V vs. SCE}$, por 120 s com amplitude de pulso de 25 mV, frequência de 25 Hz e intervalo de potencial entre $-1,4$ a $+0,5 \text{ V vs. SCE}$.

Cesarino, Cavalheiro e Brett (57) desenvolveram um EGPU modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada (5% m/m). Para determinação simultânea de cádmio, chumbo, cobre e mercúrio foram conseguidos limites de detecção em nível nanomolar utilizando DPASV e SWASV com t_{pc} de 5 min e 15 min, respectivamente. Nesse trabalho, também foi proposto um mecanismo de acumulação que explica o processo de acumulação e complexação dos metais aos grupos orgânicos do modificador na superfície do eletrodo.

1.6.2 Aplicação dos eletrodos compósitos Grafite poliuretana na determinação de metais em meio alcoólico

Na literatura são encontrados os trabalhos de Cesarino, Marino e Cavalheiro (114) e Saciloto, Cervini e Cavalheiro (115) na determinação de metais em meio etanólico.

No primeiro, a sílica amorfa foi organofuncionalizada com benzotiazol-2-tiol e incorporada na composição do EGPU em 5% (*m/m*). Ions cobre foram determinados em amostra comercial de etanol combustível diluído em 30% de KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte, obtendo limite de detecção de $3,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ com 20 min de tempo de pré-concentração.

No segundo trabalho, o eletrodo de grafite-poliuretana foi confeccionado formato impresso e descartável. Modificado com 5% (*m/m*) de benzotiazol-2-tiol, foi usado na determinação simultânea de íon zinco, cobre, chumbo e mercúrio em amostras de etanol combustível. A proporção de etanol foi de 30%, utilizando KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ como eletrólito suporte e 5 min de tempo de pré-concentração.

Introdução

Objetivos

Objetivo geral

O objetivo do trabalho foi dar continuidade à contribuição científica Laboratório de Análise Térmica, Eletroanalítica e Química de Soluções (LATEQS) do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP), no uso de modificadores de eletrodos para determinação de metais pesados em amostras ambientais ou de interesse comercial e estratégico para o país como, por exemplo, biocombustíveis.

Objetivos específicos

1. Sintetizar a sílica nanoestruturada SBA-15 e modificá-la;
2. determinar Hg^{2+} contido no pó que reveste a parte interna das lâmpadas fluorescentes utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada e;
3. avaliar o desempenho de eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com resina comercial QuadraPure[®] MPA na determinação de:
 - Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em água de torneira, água mineral, água de rio.
 - Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível.

CAPÍTULO 2 – MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Síntese da sílica SBA-15 e sua organofuncionalização**2.1.1 Reagentes e soluções**

Todas as soluções foram preparadas com água purificada em um sistema Barnstead™ EasyPure® RoDi (Thermoscientific, modelo D13321) resistividade $\geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$. Nos experimentos eletroquímicos foram utilizadas soluções estoque recém-preparadas dos íons metálicos.

Na síntese da sílica SBA-15 foram utilizados tetraetilortossilicato 95% (TEOS) da Acros Organics, o surfactante não iônico copolímero tribloco Pluronic P123 ($\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$) (Aldrich) e ácido clorídrico (J. T. Baker).

Para a funcionalização da sílica, foram utilizados 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTS) (Aldrich), 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT) (Aldrich) apresentado na Figura 4 e xileno (J.T.Baker).

Figura 4: Equilíbrio entre as formas tautoméricas da molécula 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol **a**(tiol) e **b**(tione) em equilíbrio.

Para a preparação das pastas de carbono foram utilizados pó de grafite (Aldrich; diâmetro de partícula 1 – 2 μm) e óleo mineral (Aldrich) como aglutinante.

Foram preparadas soluções estoque dos íons Hg^{2+} a partir de padrões certificados da marca Tec-Lab (Hexis Científica). A partir dessas soluções foram preparadas todas as soluções de trabalho por meio de diluições.

Nos experimentos em meio alcoólico, utilizou-se etanol da marca Panreac®, grau HPLC. Nas soluções, a porcentagem de etanol desejada foi misturada com a solução de eletrólito suporte.

2.1.2 Procedimento de síntese da sílica SBA-15

Primeiramente, dissolveu-se o direcionador P123 (4,0 g) em 138 mL de H₂O destilada e 10,3 mL de HCl sob agitação e aquecimento entre 35 e 40 °C. Após 2 horas, adicionou-se 8,8 mL de TEOS. A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento a 35-40 °C por 24 horas para obter um gel homogêneo que em seguida foi transferido para uma autoclave previamente aquecida a 100 °C a qual onde sofreu um tratamento hidrotérmico por 48 h. Terminada a síntese hidrotérmica, o material sólido foi filtrado a vácuo e lavado com 100 mL de uma solução 2% (v/v) de HCl em etanol segundo referência (123), com modificações. Este processo visa facilitar a remoção do direcionador e diminuir o tempo de calcinação. Após o procedimento de lavagem, o material foi colocado para secar a 25 °C por 24 h.

2.1.3 Procedimento de organofuncionalização da sílica SBA-15

A organofuncionalização da sílica foi realizada usando a rota heterogênea apresentada na Figura 5. Nesse processo, inicialmente é ancorado um agente silanizante; neste caso o CPTS. Após esta etapa, faz-se outra reação para a incorporação do ligante de interesse, neste caso o ATT.

A primeira etapa consistiu em manter 3,0 g da sílica SBA-15 com 2,0 mL de CPTS em 40,0 mL de xileno por 24 horas, sob refluxo. Após esse tempo, o produto foi lavado sucessivamente com xileno, etanol, acetona e éter etílico.

Na segunda etapa da síntese foi adicionado o ATT, mantendo-se a mistura em *N,N*-dimetilformamida (DMF) sob refluxo e agitação mecânica por mais 24 horas. A solução resultante foi filtrada e lavada sucessivamente com DMF, etanol, acetona e éter etílico.

Na sequência, o produto foi colocado em um extrator Soxhlet para lavagens a quente, por 8 h, com etanol, com o objetivo de eliminar excesso de material não funcionalizado. Após esse procedimento, a sílica organofuncionalizada foi seca a 70 °C em estufa a vácuo por 8 h.

Figura 5: Esquema do procedimento usado na organofuncionalização da sílica SBA-15 mostrando a silanização com o ancorante 3-cloropropiltrimetoxissilano (CPTS), a incorporação do modificador com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol (ATT) resultando na forma da sílica modificada **a.** ou **b.**

2.2 Equipamentos usados na caracterização da sílica após síntese e organofuncionalização

2.2.1 FT-Raman

Os espectros Raman por transformada de Fourier (Raman-FT) foram coletados em um equipamento FT-Raman (Bruker-RFS 100, Alemanha), usando um laser de Nd: YAG com linha de 1064 nm como fonte de excitação, mantendo-se a potência de saída em 150 mW.

2.2.2 Espalhamento de raios X à baixo ângulo (SAXS)

Os experimentos de SAXS foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), na linha D02A-SAXS 2, com um detector bidimensional

Materiais e métodos

(MarCCD). As amostras foram suportadas em fita de kapton[®] e foram realizadas medidas de espalhamento apenas com a fita como branco. A distância da amostra ao detector foi de 0,573 m e o comprimento de onda da radiação incidente $\lambda = 0,1488$ nm, possibilitando a aquisição de dados entre, aproximadamente, $q = 0,4$ e $6,5 \text{ nm}^{-1}$, sendo $q = (4\pi / \lambda) \sin\theta$.

2.2.3 Análise térmica

As curvas termogravimétricas (TG) foram obtidas em um módulo SDT-Q600 da TA Instruments, controlado pelo software Thermal Advantage (4.2.1). Foram utilizadas massas de amostra de 5,0 mg, com razão de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar de 100 mL min^{-1} .

2.3 Preparação dos eletrodos de pasta de carbono modificados

Foram preparadas pastas de carbono contendo SiATT nas proporções de 5, 10 e 15% (*m/m*) de SiATT. Para obter tais valores, fixou-se a quantidade de óleo mineral enquanto era variada a quantidade de pó de grafite e modificador. A composição dos eletrodos é apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição dos eletrodos de pasta de carbono modificados com 5, 10 e 15% de SiATT(*m/m*)

Eletrodo modificado (% m/m)	Grafite (g)	Óleo mineral (g)	SiATT (g)
5	0,70	0,25	0,05
10	0,65	0,25	0,10
15	0,60	0,25	0,15

2.4 Preparação dos eletrodos de grafite/poliuretana modificado com QuadraPure[®] MPA

A resina poliuretana foi preparada misturando-se 0,8 partes do poliol (491-ID) e 1,0 parte do pré-polímero (A-249). Estudos anteriores demonstraram que a melhor proporção do compósito poliuretana-grafite foi de 40% (*m/m*) de poliuretana e 60 % (*m/m*) de pó de grafite (105).

Os eletrodos foram preparados na forma de tarugos dos compósitos com 3 mm de diâmetro e extrusados com auxílio de uma prensa. A cura total da resina

Materials e métodos

ocorre em 24 h a 25 °C conforme indicado pelo fabricante. Após esse período, os tarugos foram cortados em peças com 2 cm de comprimento. Em seguida, foram conectados a um fio de cobre com o auxílio de epóxi de prata (Electron Microscopy Sciences). Após 24 h de secagem, a peça foi inserida em um tubo de vidro que foi preenchida com resina epóxi silaex (112). Para a fabricação dos eletrodos modificados foi acrescentada a resina comercial. Nesse caso, partes proporcionais de grafite e resina foram retiradas conforme apresentado na Tabela 2.

Tabela 2: Composição dos eletrodos de grafite poliuretana modificados com 2,5; 5 e 10 % (m/m) de resina comercial

Eletrodo modificado (% m/m)	QuadraPure[®]MPA (g)	Grafite (g)	Pré- polímero (g)	Poliol (g)
2,5	0,050	1,175	0,431	0,344
5	0,100	1,150	0,419	0,331
10	0,200	1,100	0,389	0,311

2.5 Equipamentos utilizados nas medidas voltamétricas

2.5.1 Medidas voltamétricas

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato BAS CV-50W (Bioanalytical Systems, USA), acoplado a um microcomputador e gerenciado pelo software BAS 2.3. Também foi utilizado um potenciostato/galvanostato μ AutolabType III PGSTAT (Ecochemie) acoplado a um microcomputador e controlado por um programa GPES 4.9.

2.5.2 Célula eletroquímica e Eletrodos

Foi utilizada uma célula eletroquímica de vidro com capacidade para 25,0 mL. O eletrodo de referência empregado foi o eletrodo de calomelano saturado Hg/Hg₂Cl₂ (SCE) e como eletrodo auxiliar utilizou-se um fio de platina soldado a um fio de cobre para contato elétrico. Os eletrodos de trabalho utilizados foram os eletrodos de pasta de carbono modificado com sílica organofuncionalizada CPE-

Materiais e métodos

SiATT e os eletrodos de grafite poliuretana modificados com resina QuadraPure[®]MPA EGPU-QMPA. Todos os experimentos foram realizados em sala com temperatura controlada em 25 ± 1 °C.

2.5.3 Amostragem e preparo de amostras

Para avaliar a potencialidade analítica, na determinação do mercúrio, foi usado o pó de 4 lâmpadas fluorescentes tubulares. Do pó coletado, 3,0 g que foram aquecidos em solução nitroperclórica ($\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$) por 2 h para extração do mercúrio. A solução estoque de amostra foi preparada retirando-se o material sólido por filtração e diluindo-se para 100,0 mL com água purificada. O mesmo procedimento foi realizado com as lâmpadas compactas.

As medidas simultâneas de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} , foram realizadas em amostras de etanol combustível coletados em três estabelecimentos distintos localizados na cidade São Carlos/SP.

Todas as amostras de água também foram coletadas na cidade de São Carlos/SP, São Paulo. Alíquotas de 500 mL do rio Tijuco Preto cujas coordenadas geográficas são latitude 22°00'08.5"S e longitude 47°53'55.3"O. A mesma alíquota foi obtida de água de torneira (abastecimento urbano de São Carlos/SP) e água mineral engarrafada, adquirida no comércio local.

Apenas na amostra coletada do rio foi realizado procedimento de filtração para eliminação de resíduos grosseiros e aplicação de luz ultravioleta a fim de eliminar o excesso de compostos orgânicos.

2.6 Métodos comparativos

2.6.1 Espectroscopia de Absorção Atômica com atomização em forno de grafite

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite *Perkin Elmer*, modelo SIMAA 6000, equipado com corretor de fundo por efeito Zeeman e amostrador automático *Perkin Elmer*, modelo AS-72.

Materiais e métodos

Os atomizadores foram tubos de grafite pirolítico com aquecimento transversal (THGA) contendo plataforma integrada. Como fonte de radiação foi utilizado uma lâmpada de descarga sem eletrodo (EDL) de Hg operando em 253,7 nm e 210 mA. Argônio 99,99% de pureza (White Martins) foi empregado como gás de purga a uma vazão de 250 mL min⁻¹. Todas as medidas foram feitas em triplicata e sob as condições STPF (*Stabilized Temperature Platform Furnace*).

As soluções padrão empregadas foram preparadas em meio de 0,2% (v/v) de HNO₃, sendo utilizado no preparo os seguintes reagentes:

- Ácido nítrico Suprapur® (Merck)
- Solução padrão de Hg²⁺ 1000 mg L⁻¹ (Specsol®).

2.6.2 Espectroscopia de Absorção Atômica

Os testes comparativos para confrontar os resultados obtidos dos eletrodos de grafite poliuretana, foram realizados na Central de Análises Químicas Instrumentais (CAQI) do Instituto de Química de São Carlos. Foi utilizado um Espectômetro de Absorção Atômica da Perkin Elmer, modelo PinAAcle 900T.

2.7 Descarte dos resíduos gerados

Todos os resíduos gerados durante o desenvolvimento do trabalho foram acondicionados em recipientes apropriados e devidamente identificados. Esse material foi encaminhado ao Laboratório de Resíduos Químicos (LRQ) da USP em São Carlos para tratamento adequado, seguindo as normas estabelecidas pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente, nº 358 de 29 de abril de 2005 (124).

CAPÍTULO 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Caracterização da sílica utilizada no trabalho

3.1.1 Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Como o material sintetizado apresentava estrutura da ordem nanométrica foi necessário o uso de técnica mais sofisticada como o SAXS, na qual a intensidade do espalhamento é quase a mesma do raio incidente. As fontes de feixes de raios X geradas por luz síncroton são as mais indicadas para a caracterização desse tipo de material, segundo a literatura (125).

A fim de verificar se a síntese da sílica SBA-15 ocorreu como se esperava, foi realizada uma análise de espalhamento de raios X a baixo ângulo no Laboratório Nacional de Luz Síncroton (LNLS) e o resultado é apresentado na Figura 6.

Figura 6: Difratograma de raios X a baixo ângulo da sílica SBA-15.

A Figura 6 exibe o espalhamento de raios X a baixos ângulos para a sílica SBA-15 sem modificação. São observadas três reflexões de Bragg, indexadas como (100), (110) e (200) características das reflexões associadas com a simetria hexagonal $p6mm$ do material mesoporoso (64). O aparecimento dessas reflexões também confirmam a estabilidade térmica da SBA-15 como observado por Zhao *et al.* (64)

Resultados e discussão

Após a confirmação da síntese da sílica SBA-15, o material foi modificado com o ligante orgânico de interesse e caracterizado pelas técnicas descritas a seguir.

3.1.2 Análise térmica

O comportamento térmico das amostras de sílica (SBA-15) e da (SiATT) foi estudado por termogravimetria (TG). Na curva TG da (SiATT), Figura 7, a primeira etapa de perda de massa, 3,0%, ocorreu no intervalo de temperatura entre 22 °C e 244 °C e está atribuída a um processo de desidratação. A segunda etapa de perda de massa, 13%, ocorreu entre 244,0 °C e 800 °C, correspondente à oxidação do grupo orgânico ancorado na SBA-15.

Figura 7: Curvas TG da sílica modificada (—) e da sílica (—). Massa da amostra 5,0 mg ($\pm 0.1 \mu\text{g}$), razão de aquecimento $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ e atmosfera de ar sintético com fluxo de 100 mL min^{-1} .

A curva TG da sílica sem modificação (Si) mostrou dois eventos que estão relacionados à desidratação. A primeira etapa de perda de massa ocorreu no intervalo de temperatura entre 20 e 96 °C e corresponde à evaporação de água superficial. Já a segunda etapa, ocorreu no intervalo de temperatura entre 252 e 775

Resultados e discussão

°C, relacionada à perda de água estrutural devido a condensação dos grupos silanol (88). Este resultado apresenta evidências de que houve modificação na estrutura da sílica.

3.1.3 Espectroscopia Raman

Na Figura 8 são apresentados os espectros de FT-RAMAN da sílica organofuncionalizada (SiATT) e do modificador (ATT).

Figura 8: Espectros FT-Raman do modificador (ATT) e da sílica SBA-15 modificada (SiATT). No detalhe, **A)** 3342 e 3253 cm^{-1} e **B)** 756 cm^{-1}

Segundo Edwards *et al.* (126) o aparecimento da vibração em 2526 cm^{-1} é indicativo da presença da forma tiol do ATT. No entanto, a intensidade daquele sinal indica a presença de apenas 5% dessa forma tautomérica. No presente trabalho, não é possível visualizar vibração alguma nessa região. Assim, pode-se afirmar que a forma predominante do ligante antes de qualquer reação é a tiona (Figura 4b). Observou-se ainda que estiramento em 756 cm^{-1} , referente à $\nu\text{C}=\text{S}$, permanece mesmo após a adição do modificador. As vibrações observadas em 3342 e 3253 cm^{-1} no espectro do ATT são atribuídas, respectivamente, ao estiramento simétrico e assimétrico de NH_2 (127). O desaparecimento dessas vibrações após a reação de modificação da sílica demonstra que a ligação ocorreu pelo grupo amino.

Resultados e discussão

Esses dados mostram que houve sucesso na reação de modificação e que a forma da sílica utilizada no trabalho ficou como a apresentada na Figura 4.a.

3.1.4 Ressonância magnética nuclear de ^{29}Si e ^{13}C

Por meio dos espectros de RMN de ^{29}Si foi possível caracterizar a sílica com relação aos grupos disponíveis e suscetíveis à organofuncionalização. A amostra de partida apresentou sinais em -92 ppm, -102 ppm e -112 ppm correspondendo respectivamente aos sítios Q^2 , Q^3 e Q^4 que estão relacionados aos grupos siloxano. O sítio Q^4 é atribuído ao átomo de silício ligado a quatro grupos siloxano $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$, formando o esqueleto. Grupos silanol livres do tipo $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$, correspondem às espécies Q^3 , enquanto grupos silanol geminais $(\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OH})_2$ relacionam-se aos sítios Q^2 (101).

Figura 9: Espectro de RMN da amostra de sílica pura (SBA-15) e da sílica após funcionalização (SiATT).

Na amostra não funcionalizada, a intensidade de sinal dos átomos de silício Q^2 é inferior a dos átomos de silício Q^3 . Após a funcionalização os átomos de silício Q^2 desaparecem totalmente.

Resultados e discussão

Observa-se o aparecimento de outros sinais de ressonância do tipo T que indicam a incorporação de um organossilano na matriz inorgânica e de que forma elas estão ligadas covalentemente. O primeiro pico em -57 ppm indica um átomo de silício do agente silanizante ligado a um grupo OH, formando a estrutura $\text{RSi}(\text{OSi})_2(\text{OH})$, chamado T^3 . O outro pico, em -68 ppm foi atribuído ao silício ligado à cadeia orgânica sob a forma tridentada, T^3 .

O espectro de RMN de ^{13}C da amostra SBA-15-ATT está apresentado na Figura 10.

Figura 10: Espectro de RMN de ^{13}C da amostra SBA-15-ATT.

Nessa figura são observados cinco picos bem definidos em 11, 27, 46, 126 e 140 ppm, referentes aos carbonos numerados no detalhe da fórmula estrutural da sílica organofuncionalizada. Os picos numerados como 1, 2 e 3 são referentes aos carbonos da cadeia propila do ancorante. Os outros dois são atribuídos aos carbonos do anel do 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol. Estes picos confirmam o que já foi possível observar nos experimentos anteriores, em relação ao sucesso da organofuncionalização.

Avaliação do desempenho do eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 funcionalizada na determinação de Íons mercúrio

Resultados e discussão

3.2 Avaliação do desempenho do eletrodo de pasta de carbono modificado com Sílica SBA-15 funcionalizada na determinação de íons mercúrio

O eletrodo de pasta de carbono modificado com SiATT (MCPE) foi avaliado quanto ao seu desempenho na determinação de íons mercúrio. Os parâmetros velocidade de varredura, eletrólito suporte, pH, tempo de pré-concentração, potencial de acumulação e intervalo de potenciais foram otimizados e os resultados são descritos a seguir.

3.2.1 Efeito da composição do CPE-SiATT

O eletrodo de pasta de carbono foi avaliado quando a sua composição de modificador (5, 10 e 15% de SiATT (m/m)) utilizando voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial (DPASV), em KCl 0,1 mol L⁻¹, pH 4,0 contendo 1,0 µmol L⁻¹ de Hg²⁺. Amplitude de pulso de 100 mV, potencial e tempo de acumulação -700 mV (vs. SCE) e 60 s, respectivamente.

O acréscimo no conteúdo de modificador na pasta até 10% (m/m) contribuiu para o aumento da corrente de pico anódico. Após este valor, houve uma diminuição da corrente medida. Estes resultados devem-se, provavelmente, ao fato de que aumentando o modificador retira-se grafite, reduzindo-se a fase condutora contribuindo para menores correntes. Com este resultado, decidiu-se confeccionar o eletrodo modificado na seguinte composição: 10% (m/m) SiATT, 65% (m/m) grafite e 25% (m/m) óleo mineral.

3.2.2 Demais parâmetros otimizados utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com SiATT

Após a escolha da melhor composição do eletrodo foram otimizados outros parâmetros que estão sumarizados na Tabela 3. Nesses experimentos, usou-se $3,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Hg²⁺ em solução de KCl 0,1 mol L⁻¹, pH= 4,0.

Após a otimização dos parâmetros, foram realizados experimentos usando a determinação de mercúrio em pó de lâmpadas fluorescentes descartadas.

Resultados e discussão

Tabela 3: Parâmetros otimizados de velocidade de varredura, amplitude de pulso, potencial de acumulação, tempo de pré-concentração e eletrólito suporte

Parâmetros	Testado	Valores ótimos
Velocidade de varredura /mV s ⁻¹	5 a 50	20,0
Amplitude de pulso/ mV	10 a 100	50,0
Potencial de acumulação/ mV <i>vs.</i> SCE	0 a -1100	-400
Tempo de pré-concentração / min	1 a 25	15
Eletrólito suporte	KCl 0,1 mol L ⁻¹ pH=3	

3.2.3 Comparação do comportamento voltamétrico dos íons mercúrio nos eletrodos de pasta de carbono

Na Figura 11, são apresentados os voltamogramas obtidos por DPASV com CPE, CPE-Si e CPE-SiATT em KCl 0,1 mol L⁻¹ pH 3,0.

As correntes de pico foram tomadas no potencial de pico que resultou em maior sinal. Quando o processo de acumulação foi realizado por 120 s em -1,1 V (*vs.* SCE) na solução contendo 2,0 μmol L⁻¹ de Hg²⁺, no eletrodo sem modificação observou-se um pico anódico em +84 mV; enquanto no eletrodo modificado com 10% de sílica SBA-15, um pico em +77 mV. Já para o CPE-SiATT, o pico de oxidação do Hg²⁺ apareceu em +87 mV com uma corrente de pico anódico mais intensa do que aquelas registradas nos outros eletrodos.

Quando se faz a comparação entre os resultados obtidos pelo eletrodo modificado com SBA-15 e o modificado SiATT, observa-se um ganho de corrente da ordem de 64%, sugerindo que houve ganho de sensibilidade significativo com o uso desse modificador.

Figura 11: Voltamogramas obtidos por DPASV a 25 °C, $\nu = 20 \text{ mV s}^{-1}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, intervalo de potencial -400 a $+400 \text{ mV}$, $t_{pc} = 120 \text{ s}$, $\Delta E = 50 \text{ mV}$, $E_{ac} = -400 \text{ mV}$ para **(a)** CPE-SiATT presença somente de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0; **(b)** CPE na presença de $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} ; **(c)** CPE-Si na presença de $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} e **(d)** CPE-SiATT na presença de $2,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} .

3.2.4 Curva analítica

Após a otimização das condições experimentais (Tabela 3), foram obtidas curvas analíticas com tempos de pré-concentração 15 min. As medidas voltamétricas foram realizadas com renovação da superfície entre as determinações sucessivas em solução KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 3,0, no intervalo de concentração entre $0,19$ e $0,55 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ como apresentado na Figura 12.

Verificou-se uma dependência linear de $I_{p,a}$ com a concentração de Hg^{2+} no intervalo analisado, obedecendo a Equação 3.1:

$$I_p = -1,219 \text{ } \mu\text{A} + 25,26 \text{ } \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L} \times C_{\text{Hg}^{2+}} (\text{mol L}^{-1}) \quad (r = 0,997) \quad (3.1)$$

A partir desses dados, foi calculado um limite de detecção (LOD) de $31,76 \text{ nmol L}^{-1}$ para o Hg^{2+} .

Figura 12: Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com CPE-SiATT em solução KCl 0,1 mol L⁻¹, pH 3,0, com as concentrações (mol L⁻¹) de Hg²⁺: **(1)** 0,19 x 10⁻⁶, **(2)** 0,28 x 10⁻⁶, **(3)** 0,38 x 10⁻⁶, **(4)** 0,46 x 10⁻⁶ e **(5)** 0,55 x 10⁻⁶. Intervalo de potencial -0,4 mV a +0,4 mV, t_{pc} = 15min. No detalhe, a curva analítica.

O LOD obtido foi calculado como sendo três vezes o sinal do desvio padrão do branco (S_d), dividido pelo coeficiente angular da reta (b), conforme a Equação 3.2 (129).

$$\text{LOD} = 3 S_d / b \quad (3.2)$$

Observa-se na Figura 12 que os voltamogramas apresentaram baixa resolução, o que foi atribuído à possível acumulação do analito em outros sítios ativos do eletrodo, por exemplo, a grafite ou sílica não modificada. Isso, juntamente com um tempo elevado de pré-concentração são fatores que podem ter prejudicado a qualidade da medida.

Como a matriz analisada apresenta quantidade relativamente elevada de mercúrio, foi obtida uma nova curva analítica com apenas 3 minutos de pré-concentração utilizando uma faixa de concentração possível de ser encontrada nas amostras reais, como apresentado na Figura 13.

Assim, utilizando as condições otimizadas apresentadas na Tabela 3, exceto o tempo que foi de 3 min ao invés de 15 min, construiu-se uma nova curva analítica.

Resultados e discussão

Para isso, voltamogramas de pulso diferencial foram registrados após pré-concentração em diferentes concentrações de Hg^{2+} .

A partir dos valores de $I_{p,a}$ obtidos dos voltamogramas, foi construída uma curva analítica que é apresentada no detalhe da Figura 13. Os pontos da curva equivalem à média de três medidas realizadas com o mesmo eletrodo e renovação mecânica da superfície.

Figura 13: Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com eletrodo de pasta de carbono CPE-SiATT em solução KCl 0,1 mol L⁻¹, pH 3,0, e $t_{pc} = 3$ min. No detalhe, a curva analítica.

Verificou-se uma dependência linear de $I_{p,a}$ com a concentração de Hg^{2+} no intervalo analisado, obedecendo a Equação 3.2:

$$I_{pa} = 1,013 \mu\text{A} + 9,21 \mu\text{A} \mu\text{mol}^{-1} \text{L} \times C_{\text{Hg}^{2+}} (\text{mol L}^{-1}) \quad (r = 0,998) \quad (3.3)$$

A partir desses dados, foi encontrado um limite de detecção (LOD) de 0,367 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para o Hg^{2+} .

Os limites de detecção encontrados são baixos o suficiente para determinar íons Hg^{2+} em resíduos de lâmpadas fluorescentes nos padrões atuais, assim como

Resultados e discussão

nas normas que deverão vigorar em breve atendendo as exigências da Convenção de Minamata (103), segundo as quais, a concentração máxima de mercúrio permitida em lâmpadas fluorescentes será de 5 mg/lâmpada. Além disso, com tempo relativamente baixo de pré-concentração. Isso levou a melhor resolução nos voltamogramas, com pré-concentração apenas nos sítios ativos mais efetivos.

3.2.5 Interferentes

Após a otimização de todos os parâmetros envolvidos no procedimento e da obtenção da curva analítica, avaliou-se a interferência dos seguintes cátions divalentes Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} , na corrente de pico anódico do Hg^{2+} , cujos resultados são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Efeito de alguns cátions divalentes no sinal de $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg^{2+}

Interferentes	Concentração/$10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	(%) do sinal de Hg^{2+}
Mn²⁺	1,0	106,3
	2,0	106,4
	4,0	90,2
Pb²⁺	1,0	59,3
	2,0	50,8
	4,0	45,4
Zn²⁺	1,0	97,6
	2,0	135,8
	4,0	123,5
Cu²⁺	1,0	88,2
	2,0	85,5
	4,0	88,8

Esses íons foram aplicados no estudo de interferentes pela grande possibilidade de estarem presentes na amostra real de interesse (131). Os estudos de interferentes foram realizados por meio da exposição do eletrodo em uma solução de $\text{KCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, contendo $2,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Hg^{2+} .

Os íons interferentes foram adicionados separadamente no eletrólito suporte de maneira que suas concentrações correspondessem à metade, ao mesmo valor e ao dobro da concentração do Hg^{2+} .

Resultados e discussão

A maior supressão do sinal na corrente de Hg^{2+} foi observada na presença de Pb^{2+} e Cu^{2+} que, presentes na amostra, diminuíram a I_{pa} de íons mercúrio. Os íons Mn^{2+} e Zn^{2+} foram os que tiveram a menor interferência em concentrações iguais ou maiores que a do analito. Já o Mn^{2+} praticamente não provocou interferência, exceto quando presente em concentração equivalente ao dobro do Hg^{2+} .

Apesar de haver interferências, foi constatado que estas não afetaram a determinação de mercúrio em amostras reais, quando usado o procedimento de adição de padrão, conforme demonstram os experimentos a seguir.

3.2.6 Recuperação

O eletrodo proposto foi aplicado na determinação de Hg^{2+} em amostras obtidas a partir de TFL e CFL. Na Tabela 5 são apresentados os resultados obtidos dos ensaios de recuperação para avaliar os efeitos de matriz.

Tabela 5: Resultados dos experimentos de recuperação em amostras de LFT e LFC para três adições de Hg(II) com $t_{p,c}=3$ min

Adicionado/ $\mu\text{mol L}^{-1}$	Calculado / $\mu\text{mol L}^{-1}$		% Recuperado = (Calc/adic) x 100	
	TFL	CFL	TFL	CFL
4,0	4,08	4,3	102,0	107,5
6,0	6,22	5,9	103,7	98,3
8,0	8,20	7,9	102,5	98,7
			102,7 $\pm$ 0,9	102 $\pm$ 5

Embora interferências para os cátions investigados (Tabela 4) tenham sido encontradas, observou-se que as espécies presentes na amostra do pó das lâmpadas não interferiram na recuperação de Hg^{2+} na matriz analisada nas concentrações em que devem estar presentes.

Recuperações entre 98,7 e 107% de Hg^{2+} foram obtidas para adições de CFL e de 102,0 a 103,7% para as amostras de TFL. Não houve diferenças significativas entre as concentrações adicionadas e calculadas nas amostras em questão. Isso sugere que o eletrodo de pasta de carbono modificado com SiATT pode ser utilizado na análise de íons mercúrio, sob condições otimizadas e utilizando

Resultados e discussão

o método de adição de padrão. Na amostra analisada, deve-se levar em conta que o mercúrio deve estar em concentração muito mais elevada que os interferentes.

3.2.7 Análise de mercúrio em resíduos de lâmpadas

O eletrodo de pasta de carbono modificado com SiATT também foi aplicado na determinação de Hg^{2+} em resíduos de lâmpadas fluorescentes. O teor de mercúrio na solução extratora do pó das lâmpadas foi, previamente, determinado por GFAAS.

Na Tabela 6, comparam-se os resultados do método proposto utilizando o eletrodo desenvolvido aos obtido por GFAAS. A diferença entre os métodos foi de, aproximadamente 2 % corroborando para a boa avaliação do método que foi desenvolvido.

Tabela 6: Resultados da comparação entre as concentrações de Hg^{2+} obtidas pelo método proposto e o método recomendado para as amostras TFL e CFL

Amostra	$C_{\text{Hg}^{2+}} / \text{mg g}^{-1}$		^a Er(%) ¹	^b t _{crit}	^c F _{2/2}
	DPASV	GFAAS			
TFL	0,173± 0,006	0,179± 0,002	-3,29	-1,56	0,111
CFL	0,140± 0,009	0,149± 0,007	-6,67	-1,41	0,605

^a Er = DPASV vs. GFAAS (DPASV-GFAAS) / GFAAS X 100

^b valor de t_{crit} = 2,776 (P=0,05 com 4 graus de liberdade)

^c F_{2/2 crítico} = 19,0 (P = 0,05)

Para essas amostras adotou-se o teste F a fim de avaliar se ambos os métodos apresentavam precisões equivalentes e decidir qual teste *t* aplicar para comparar as médias obtidas. Os resultados apresentados na Tabela 6 para o teste F_{2/2} não excederam o valor crítico (com grau de confiança de 95%), mostrando que não existe diferença de precisão dos dois métodos empregados na determinação do mercúrio. Decidido então pelo teste *t* adequado para essas análises foram obtidos valores para cada par de medidas a fim de avaliar as seguintes hipóteses:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2, e$$

$$H_a: \mu_1 \neq \mu_2.$$

Na hipótese nula (H_0), desejava-se avaliar se as metodologias empregadas foram estatisticamente semelhantes e se os resultados obtidos podem ser julgados como iguais. Apresentou-se uma hipótese alternativa, H_a , negando a primeira. Como na avaliação estatística foi escolhido o nível de confiança de 95%, espera-se que a

Resultados e discussão

hipótese nula seja aceita quando o valor de $P \geq 0,05$ e o t calculado, menor do que o tabelado.

Como pode ser observado na Tabela 6 os valores encontrados para t calculado não excederam o valor crítico tabelado. Assim, não foram encontradas evidências da presença de erros sistemáticos nos resultados obtidos com o método proposto.

3.2.8 Proposta de mecanismo de acumulação/redissolução dos íons na superfícies dos eletrodos modificados com sílica SBA-15 e com QuadraPure-MPA.

Um mecanismo para redução e oxidação de Hg^{2+} na superfície de eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada foi proposto e é apresentado na

Figura 14

Figura 14: Proposta de mecanismo de acumulação e redissolução para mercúrio na superfície do eletrodo de pasta de carbono modificado com sílica SBA-15 organofuncionalizada.

Resultados e discussão

Até aqui, esses resultados mostram que o CPE-SiATT pode ser aplicado com êxito na determinação de mercúrio em amostras como as utilizadas neste trabalho. O método mostrou-se sensível e preciso, além de apresentar boa exatidão, conforme comparação entre os resultados obtidos com o método proposto e por GFAAS. Além disso, o eletrodo utilizado apresentou longo prazo de estabilidade, sendo utilizado um mesmo exemplar durante todo o trabalho.

Determinação simultânea de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em água mineral, água de torneira e água de rio com grafite-poliuretana modificado com QuadraPure[®] MPA

Resultados e discussão

3.3 Avaliação do desempenho do eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com QuadraPure[®] MPA na determinação simultânea de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ em água mineral, água de torneira e água de rio

Um novo sensor foi desenvolvido para a determinação simultânea dos cátions Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ em águas provenientes de três fontes diferentes: mineral, torneira e rio.

Após a confecção dos eletrodos, foram otimizados os parâmetros necessários para o uso da (DPASV) na determinação simultânea desses íons em águas.

Na determinação simultânea de 3,0 µmol L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ em solução de KCl 0,10 mol L⁻¹, pH 3,0 observou-se quatro picos anódicos, respectivamente, em -791, -540, -200 e +70 mV (vs SCE). Parâmetros tais como potencial de acumulação, amplitude de pulso e velocidade de varredura foram otimizados antes da determinação simultânea destes cátions nas amostras reais de águas.

3.3.1 Efeito da composição

Na Figura 15 é apresentado o resultado do efeito da composição do EGPU quando neste foi incorporada a resina QuadraPure[®]MPA. A resposta obtida com a modificação foi avaliada utilizando DPASV em KCl 0,1 mol L⁻¹, pH 3,0 contendo 3,0 µmol L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺.

As correntes de pico anódico dos quatro íons em estudo foram maiores nos eletrodos que continham 2,5% (*m/m*) do modificador na composição. Após esse valor observou-se a diminuição da corrente, que deve ser atribuída, provavelmente à redução da quantidade de grafite, fase condutora, no compósito.

Portanto, os demais parâmetros foram otimizados com o EGPU modificado com 2,5 % (*m/m*) da resina QuadraPure[®]MPA.

Figura 15: Efeito da composição do eletrodo de grafite poliuretana sem modificação e modificado com 2,5; 5 e 10 % QuadraPure®MPA (m/m) na I_{pa} de soluções contendo $3 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} sob $v = 25 \text{ mV s}^{-1}$; $\Delta E = 50 \text{ mV}$; $t_{pc} = 120 \text{ s}$; $E_{pc} = -1000 \text{ mV}$.

3.3.2 Otimização dos eletrólitos suporte

O comportamento voltamétrico do eletrodo modificado foi avaliado em quatro eletrólitos suporte diferentes. Soluções $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KCl, $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ KNO_3 , $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acetato e $0,1 \text{ mol}$ de HNO_3 ajustados para pH 3,0.

Conforme a Figura 16, sinais voltamétricos foram observados em todos os meios utilizados. Foi observado deslocamento nos potenciais de pico anódicos para a região mais negativa, quando os meios foram acetato e KCl. Esse evento está relacionado à possível ação complexante dos ânions dessas soluções (132, 133).

Resultados e discussão

Figura 16: Efeito dos eletrólitos suporte: **a)** acetato; **b)** HNO₃; **c)** KNO₃ e **d)** KCl na resposta voltamétrica do EGPU-QMPA avaliado por DPASV de 3 µmol L⁻¹ de Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺. Parâmetros: t_{pc} : 120 s; E_{pc} : -1100 mV; amplitude: 50 mV; v : 25 mV s⁻¹ e intervalo de potenciais de -1000 a 500 mV.

Essa variação nos potenciais, além dos valores de correntes obtidos para os íons nos diferentes meios eletrolíticos, podem ser melhor visualizados na Tabela 7.

Tabela 7: Correntes de pico anódico dos íons Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺ em meio Acetato, KCl, HNO₃ e KNO₃ como eletrólitos e seus respectivos potenciais (vs. SCE)

M ²⁺	Acetato		KCl		HNO ₃		KNO ₃	
	I _{pa} (µA)	E(mV)	I _{pa} (µA)	E(mV)	I _{pa} (µA)	E(mV)	I _{pa} (µA)	E(mV)
Cd	5,8	-798	2,54	-791	6,12	-737	10,96	-759
Pb	21,17	-562	23,18	-540	25,19	-527	37,05	-525
Cu	9,66	-167	6,35	-200	12,2	-44	16,77	-49
Hg	15,8	100	10,04	70	9,69	254	20,4	214

No voltamograma onde o eletrólito suporte foi o ácido nítrico, notou-se um pico em 382 mV. Esse resultado, provavelmente, foi devido à formação de espécies intermetálicas Cu-Hg (134). Além disso, a dificuldade na determinação simultânea de íons, como os estudados no presente trabalho, já foi relacionada à influência do

Resultados e discussão

meio, dos metais em análise e do pH que podem afetar a difusão dos mesmos em solução (135-137).

Com base nessas observações, foi escolhido como eletrólito suporte o nitrato de potássio. Além de não ter produzido efeitos prejudiciais à medida, proporcionou maiores correntes de pico anódico com melhor definição. Decidido o eletrólito suporte e a composição do eletrodo, foram otimizados outros parâmetros necessários que são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Parâmetros otimizados de velocidade de varredura, amplitude de pulso, potencial de acumulação, tempo de pré-concentração e eletrólito suporte

Parâmetros	Avaliado	Valores ótimos
Velocidade de varredura /mV s ⁻¹	5 a 25	15,0
Amplitude de pulso/ mV	10 a 100	50
Potencial de acumulação/ mV vs. SCE	-900 a -1300	-1000
Tempo de pré-concentração / min	1 a 15	5
Eletrólito suporte	vários	KNO ₃ 0,1 mol L ⁻¹ , pH= 3
Composição (%)	2,5/5,0/10,0	2,5

3.3.3 Curva analítica

Com os parâmetros apresentados na Tabela 8, foram obtidas curvas analíticas para os íons Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ e Hg²⁺. A Figura 17 apresenta os voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial registrados após pré-concentração em diferentes concentrações daqueles íons.

O aparecimento de um pico em -483 mV pode ser atribuído formação de compostos intermetálicos Pb-Cu e Pb-Hg como relatado por Silva *et al.* (137), Wei *et al.* (134) e Cesarino *et al.* (138). Outra possibilidade é a provável acumulação do metal em outros sítios ativos do compósito como, por exemplo, grafite.

Resultados e discussão

Figura 17: Voltamogramas de pulso diferencial registrados com o EGPU-QMPA (2,5 %) em KNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, após 5 min de pré-concentração em diferentes concentrações Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} sob parâmetros descritos na Tabela 8.

A partir dos valores de I_{pa} obtidos dos voltamogramas apresentados na Figura 17 foram construídas curvas analíticas que são apresentadas na Figura 18.

Figura 18: Curvas analíticas para Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} obtidas com tempo de pré-concentração de 5 min sob as condições otimizadas descritas na Tabela 8.

Resultados e discussão

Os pontos da curva equivalem a três medidas sucessivas realizadas com o mesmo eletrodo sem renovação da superfície entre as medidas consecutivas e as correntes tomadas nos potenciais com maior sinal.

A dependência linear de $I_{p,a}$ com a concentração dos íons em questão foi verificada nos intervalos de 140 a 480 nmol L⁻¹ para Cd²⁺; 98 a 290 nmol L⁻¹ para Pb²⁺; 50 a 220 nmol L⁻¹ para Cu²⁺ e 50,0 a 290 nmol L⁻¹ para Hg²⁺ cujas respectivas equações das retas, limites de detecção e coeficientes lineares são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Região linear, limite de detecção e equação da reta para os quatro íons analisados

M ²⁺	Região linear nmol L ⁻¹	LOD nmol L ⁻¹	Equação da reta	r
Cd	140 - 480	140	$I_{pa} = -0,38 + 7,50 C_{Cd}^{2+}$	0,999
Pb	98 - 290	12	$I_{pa} = -1,84 + 42,44 C_{Pb}^{2+}$	0,999
Cu	50 - 220	19	$I_{pa} = -0,42 + 53,4 C_{Cu}^{2+}$	0,994
Hg	50 - 290	21	$I_{pa} = -0,47 + 36,17 C_{Hg}^{2+}$	0,992

Uma das vantagens do eletrodo compósito desenvolvido neste trabalho é que ele pode ser usado repetidamente, sem renovação ou ativação da superfície entre as determinações sucessivas. Um único eletrodo foi utilizado para todos os experimentos sem variação significativa no sinal de resposta apresentando-se robusto e durável.

3.3.4 Interferentes

A influência de algumas espécies catiônicas (Fe³⁺, Mn²⁺ e Na⁺) e aniônicas (Cl⁻ e SO₄²⁻) na determinação simultânea proposta foi avaliada e os resultados são apresentados na Tabela 10.

As espécies potencialmente interferentes foram escolhidas com base na literatura consultada e no que estava descrito nos rótulos de águas minerais. Os íons interferentes foram adicionados separadamente no eletrólito suporte de maneira que suas concentrações correspondessem ao mesmo valor e ao dobro da concentração dos íons em estudo, os quais foram mantidos em uma concentração fixa de 0,2 µmol L⁻¹.

Resultados e discussão

As maiores interferências foram observadas com relação ao íon Cl^- quando, presente na amostra em concentração duas vezes maior, diminuiu a $I_{p,a}$ de íons analisados, provavelmente pela formação de complexos.

Tabela 10: Efeitos de cátions e ânions na resposta voltamétrica de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} , utilizando condições otimizadas, comparando as soluções com e sem espécie interferente

Interferentes	Concentrações / $\mu\text{mol L}^{-1}$	*Sinal / %			
		Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}	Hg^{2+}
Fe^{3+}	0,20	100	98	100	110
	0,40	98	105	101	105
Mn^{2+}	0,20	106	102	104	109
	0,40	108	99	100	109
Na^+	0,20	106	103	101	112
	0,40	111	101	99	108
Cl^-	0,20	97	98	99	96
	0,40	94	93	92	94
SO_4^{2-}	0,20	112	101	108	105
	0,40	115	97	109	104

*considerando-se o sinal = 100%, quando apenas $[\text{M}^{2+}] = 0,20 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução

A presença dos demais íons interferentes não causou efeitos significativos nos sinais dos analitos estudados. Apesar de haver interferências, foi constatado que estas não prejudicaram o desenvolvimento da metodologia, quando usado o procedimento de adição de padrão, conforme demonstram os resultados a seguir.

3.3.5 Aplicação do método voltamétrico na determinação de íons metálicos em amostras reais

Após condições otimizadas e definidas as regiões lineares do eletrodo modificado em relação aos íons em estudo, foi realizada a sua aplicação em amostras reais, conforme apresentado na Tabela 11. Amostras de água do rio Tijucu Preto, água de torneira e água mineral engarrafada foram coletadas.

As amostras foram contaminadas intencionalmente com 0,030, 0,025, 0,010 e 0,020 mg L^{-1} de cádmio(II), chumbo(II), cobre(II) e mercúrio(II), respectivamente.

Resultados e discussão

As medidas foram feitas em triplicata, usando o método da adição de padrão, a fim de minimizar efeitos de matriz.

Tabela 11: Análise de Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} e Hg^{2+} em amostras reais por DPASV e AAS

Amostras	M^{2+}	Adicionado/ mg L^{-1}	^a DPASV/ mg L^{-1}	^a Método comparativo/ mg L^{-1}	^b E_r / %	^c t_{crit}	^d $F_{2/2}$
Mineral	Cd^{2+}	0,030	0,029 $\pm$ 0,001	0,029 $\pm$ 0,000 ₆	0,023	0,76	4,00
	Pb^{2+}	0,025	0,020 $\pm$ 0,006	0,021 $\pm$ 0,006	-0,04	0,46	1,03
	Cu^{2+}	0,010	0,021 $\pm$ 0,003	0,023 $\pm$ 0,004	-0,07	0,59	0,51
	Hg^{2+}	0,020	0,02 $\pm$ 0,04	----	---	1,21	--
Torneira	Cd^{2+}	0,030	0,031 $\pm$ 0,001	0,033 $\pm$ 0,001	-7,07	2,27 ₃	1,33
	Pb^{2+}	0,025	0,022 $\pm$ 0,006	0,021 $\pm$ 0,004	4,69	0,15	2,38
	Cu^{2+}	0,010	0,014 $\pm$ 0,004	0,013 $\pm$ 0,005	10,26	0,367	0,57
	Hg^{2+}	0,020	0,022 $\pm$ 0,004	----	---	0,855	
Rio	Cd^{2+}	0,030	0,045 $\pm$ 0,001	0,043 $\pm$ 0,000 ₆	4,62	2,00	4,00
	Pb^{2+}	0,025	0,020 $\pm$ 0,006	0,023 $\pm$ 0,003	-12,86	0,076	4,90
	Cu^{2+}	0,010	0,022 $\pm$ 0,004	0,025 $\pm$ 0,002	-13,16	1,153	2,25
	Hg^{2+}	0,020 20	0,024 $\pm$ 0,005	----	--	1,386	----

^an = 3;

^b E_r = DPASV vs. AAS (DPASV-AAS)/AASX100

^c valor de t_{crit} = 2,776 (P=0,05 com 4 graus de liberdade) - usado para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} e

valor de t_{crit} = 4,303 (P = 0,05 com 2 graus de liberdade) – usado para Hg^{2+}

^d $F_{2/2critico}$ = 19,0 (P = 0,05)

Dos resultados apresentados na Tabela 11, aqueles obtidos para os cátions Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} foram submetidos à análise estatística pelos testes t e F . Os resultados obtidos do teste F não excederam o valor crítico proposto, com grau de confiança de 95%, mostrando que não existe diferença na precisão dos dois métodos empregados na determinação daqueles três cátions. Com essa conclusão, foi possível decidir por aplicar o teste t comparando as médias obtidas pelos dois métodos aplicados, pois não apresentaram diferenças significativas entre os seus desvios padrão. Para tanto, foi proposto que a hipótese nula seria $H_0: \mu_1 = \mu_2$; onde se espera que as duas metodologias tenham resultados semelhantes e a hipótese alternativa, $H_a: \mu_1 \neq \mu_2$ que nega H_0 . O valor de t_{crit} para 6-2 = 4 graus de liberdade, em

Resultados e discussão

um nível de confiança de 95%, é 2,776. Como observado na Tabela 11, $t_{calc} < t_{crit}$, de forma que se aceita a hipótese nula em um nível de confiança de 95% demonstrando que não houve diferença estatística entre os resultados encontrados pelos dois métodos.

Já aqueles obtidos para o Hg^{2+} tiveram seus resultados avaliados pelo teste t de amostras simples onde foi proposta a hipótese nula como $H_0: \mu = C_{Hg^{2+}}^{adic}$, onde se quer avaliar se o valor encontrado é significativamente igual ao valor adicionado e uma hipótese alternativa, $H_a: \mu \neq C_{Hg^{2+}}^{adic}$, de forma a avaliar se o valor determinado experimentalmente foi significativamente diferente daquele conhecido ($0,02 \text{ mg L}^{-1}$). Os resultados apresentados para Hg^{2+} na Tabela 11 não excederam o valor crítico de t para $3-1=2$ graus de liberdade, ao nível de 95% de confiança. Portanto, a hipótese nula de que não houve diferença significativa entre os valores experimentais e o conhecido, pôde ser aceita, contribuindo para a confiabilidade da medida.

Avaliação do desempenho do eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com QuadraPure[®] MPA na determinação simultânea de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível.

Resultados e discussão

3.4 Avaliação do desempenho do eletrodo compósito grafite-poliuretana modificado com QuadraPure[®] MPA na determinação simultânea de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível.

O EGPU-QMPA também foi utilizado para determinação simultânea dos cátions Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de etanol combustível adquiridas em postos de abastecimento de combustíveis da cidade de São Carlos/SP, em outubro de 2014, foram utilizadas para avaliar o desempenho desse eletrodo, em meio não-aquoso.

Após a confecção dos eletrodos os parâmetros necessários para o uso da DPASV na determinação simultânea desses íons em etanol foram otimizados.

3.4.1 Efeito da porcentagem de etanol no meio

Inicialmente foi realizado um estudo a fim de avaliar o efeito da quantidade de etanol na resposta voltamétrica e, assim, determinar a quantidade máxima de etanol que se pode utilizar durante a determinação simultânea de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , pois seria o ideal poder realizar as análises diretamente no etanol combustível. Os resultados dessa análise são apresentados na Figura 19.

As condições experimentais fixadas nesses experimentos foram: potencial de acumulação -1,5 V (vs. SCE), com intervalo de potencial de -1,5 a 0,5 V, tempo de pré-concentração de três minutos, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹ e amplitude de 25 mV.

Observa-se da Figura 19 que, à medida que é aumentada a concentração de etanol no meio, os valores de $I_{p,a}$ diminuem evidenciando que o solvente orgânico afeta a formação de complexos com o modificador. Foi escolhida a porcentagem de 50%, pois, nestas condições, as correntes de redissolução anódica ainda se apresentavam em valores mensuráveis e os picos apresentam resolução. Observa-se também, da mesma figura, a boa separação entre os picos referentes aos metais analisados, que contribuem para a análise simultânea dos mesmos.

Figura 19: Voltamogramas de DPASV avaliando a porcentagem de etanol na determinação simultânea de $3,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} com $t_{pc} = 3,0 \text{ min}$ em $-1,5 \text{ V}$ (vs. SCE) em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3,0$.

3.4.2 Velocidade de varredura

Na Figura 20, o efeito da velocidade de varredura entre 10 e 40 mV s^{-1} nas intensidades de correntes de pico anódico de redissolução para zinco, chumbo e cobre foi avaliado.

Para isso, realizou-se a pré-concentração de $3,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , em solução de KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} 3,0$, durante três minutos, no eletrodo EGPU-QMPA.

Mantendo-se fixo o valor da amplitude de pulso em 25 mV , foi possível observar que a velocidade de varredura de $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ é o valor que apresenta melhores resultados. Usando-se 10 mV s^{-1} notou-se perda de sinal, enquanto nos outros dois valores testados houve uma deformação dos voltamogramas. Além disso não há ganho significativo de corrente acima de 20 mV s^{-1} .

Resultados e discussão

Figura 20: Voltamogramas de DPASV registrados em KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, para EGPU-QMPA, após redissolução eletroquímica de $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . $\Delta E = 25 \text{ mV}$, $t_{pc} = 3,0 \text{ min}$, intervalo de potencial de -1200 a 0 mV e $E_{pc} = -1200 \text{ mV}$.

Para verificar também o efeito da amplitude de pulso foi realizado um experimento semelhante mantendo-se fixo o valor desse parâmetro em 50 mV e variando os valores de velocidade analogamente ao que foi realizado na para a amplitude de $25,0 \text{ mV}$. O resultado é apresentado na Figura 21.

Figura 21: Voltamogramas de DPASV registrados em KCl $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, para EGPU-QPURE, após redissolução eletroquímica de $3,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , com amplitude de pulso fixa em 50 mV , variando as velocidades de varredura no intervalo de 10 a 40 mV s^{-1} .

Resultados e discussão

Com os resultados apresentados nas Figuras 21 e 22 foi decidido pelo uso da velocidade de varredura $20,0 \text{ mV s}^{-1}$ e amplitude de pulso de 50 mV , já que nessas condições foi possível obter maiores correntes I_{pa} , com resolução adequada nos voltamogramas.

Na Tabela 12 são apresentados todos os parâmetros otimizados destacando-se aqueles utilizados nos demais experimentos.

Tabela 12: Parâmetros otimizados para o uso do eletrodo de grafite poliuretana modificado com 2,5 % QuadraPure®-MPA (*m/m*) para determinação de íons Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em etanol combustível

Parâmetro	Avaliados	Melhor
Eletrólito ($0,10 \text{ mol L}^{-1}$)	KNO_3 , HNO_3 , KCl , CH_3COONa , LiCl	LiCl
pH	2; 3 e 4	3,0
Velocidade de varredura / mV s^{-1}	10; 20; 30; 40	20
Amplitude de pulso/ mV	25 e 50	50
Potencial de acumulação/ V	-1,6 a -1,1	-1,4
Tempo de acumulação / s	120 a 600	300
% etanol (v/v)	0 a 100	50

Mikysek *et al.* (65), necessitaram de 15 min de pré-concentração para as medidas de Cd^{2+} em água de torneira utilizando eletrodo de pasta de carbono modificado com QuadraPure®TU, o que sugere vantagem no uso do presente eletrodo compósito.

3.4.3 Curva analítica

Com as condições otimizadas foram obtidas as curvas analíticas para os íons Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , que estão apresentadas na Figura 22, em que os pontos equivalem à média de três determinações realizadas sem renovação da superfície entre as medidas sucessivas.

Verificou-se uma dependência linear de I_{pa} com a concentração dos metais obtendo-se regiões lineares na faixa de $1,0$ a $7,0 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para Zn^{2+} , $0,12$ a $0,78 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para Pb^{2+} e $0,57$ a $3,6 \text{ } \mu\text{mol L}^{-1}$ para Cu^{2+} .

Resultados e discussão

Figura 22: Curvas analíticas para Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} obtidas com $t_{pc} = 5,0$ min sob as condições otimizadas descritas no texto

Esses intervalos correspondem, respectivamente, as equações de reta (3.4), (3.5) e (3.6), a seguir:

$$I_{pa} = -0,479 \mu\text{A} + 0,568 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L} \times C_{\text{Zn}^{2+}} (\text{mol L}^{-1}) \quad (r = 0,999) \quad (3.4)$$

$$I_{pa} = -0,842 \mu\text{A} + 8,50 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L} \times C_{\text{Pb}^{2+}} (\text{mol L}^{-1}) \quad (r = 0,999) \quad (3.5)$$

$$I_{pa} = -0,640 \mu\text{A} + 2,064 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L} \times C_{\text{Cu}^{2+}} (\text{mol L}^{-1}) \quad (r = 0,999) \quad (3.6)$$

A partir das curvas analíticas, foram obtidos os limites de detecção de $2,21 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (Zn^{2+}), $26,3 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}), $68,6 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ (Cu^{2+}). O LOD obtido foi calculado conforme a Equação 3.2 (129).

No Brasil, não há legislação para zinco e chumbo em etanol combustível. A Resolução da Agência Nacional de Petróleo nº 7/2011 (44) regulamenta que o nível máximo de cobre é de $0,07 \text{ mg Kg}^{-1}$ ($\approx 1,1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$). Ou seja, a metodologia desenvolvida, usando adição de padrão é suficiente para monitorar esse metal em amostras do etanol biocombustível.

Resultados e discussão

3.4.4 Interferentes

Na Tabela 13 são apresentados os resultados da análise do efeito dos possíveis interferentes nas correntes de pico dos íons de interesse.

Os interferentes utilizados para avaliar o método voltamétrico desenvolvido foram semelhantes aos do experimento anterior, pois, segundo a literatura consultada, são possíveis contaminantes do etanol combustível. A diferença, neste caso foi a escolha de PO_4^{3-} no lugar de Cl^- . Portanto, as espécies catiônicas foram (Fe^{3+} , Mn^{2+} e Na^+) e as aniônicas, (PO_4^{3-} e SO_4^{2-})

Os íons interferentes foram adicionados separadamente ao eletrólito suporte de maneira que suas concentrações correspondessem ao mesmo valor e ao dobro da concentração dos íons em estudo. Esses foram mantidos em uma concentração fixa de $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$, na presença de $1,0$ e $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ de cada espécie interferente.

Tabela 13: Efeitos de cátions e ânions na resposta voltamétrica de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} , utilizando condições otimizadas, comparando as soluções com e sem espécie interferente

Interferentes	Concentrações $\mu\text{mol L}^{-1}$	*Sinal / %		
		Zn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Fe^{3+}	1	110	106	112
	2	105	106	109
Mn^{2+}	1	102	105	113
	2	106	104	109
Na^+	1	110	110	106
	2	112	107	105
PO_4^{3-}	1	99	100	98
	2	95	97	94
SO_4^{2-}	1	102	103	99
	2	98	97	96

*considerando-se o sinal = 100%, quando apenas $[\text{Zn}^{2+}]$, $[\text{Pb}^{2+}]$ ou $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ em solução

O íon trivalente Fe^{3+} causou um aumento de I_{pa} nos voltamogramas de todos os íons estudados, mesmo em concentração igual a dos analitos. Especificamente para Zn^{2+} e Cu^{2+} os aumentos de corrente foram mais pronunciados. Efeito semelhante foi observado por Cesarino, Marino e Cavalheiro com relação ao cobre (114). A dificuldade na análise simultânea de metais está, principalmente, nas

Resultados e discussão

interferências mútuas. O que geralmente se observa quando se tem, por exemplo, zinco em solução. A tendência é que os demais íons ocupem mais efetivamente sítios de acumulação ou complexação na superfície do eletrodo, devido à maior capacidade de complexação com o modificador ou do ânion com o íon metálico em solução. As maiores supressões de sinal ocorreram Zn^{2+} e Cu^{2+} na presença sulfato e fosfato, além de causarem deslocamento dos picos anódicos desses metais.

Apesar das interferências observadas, o procedimento de adição de padrão permitiu a determinação dos íons de interesse nas amostras analisadas. Fato que pode ser observado nos resultados obtidos de recuperação que são apresentados a seguir.

3.4.5 Avaliação do método voltamétrico na determinação de zinco, chumbo e cobre em amostras comerciais de etanol combustível

Após otimizadas as condições e definidas as regiões lineares do eletrodo modificado em relação aos íons em estudo, foi realizada a sua aplicação em amostras reais. As amostras de etanol combustível foram coletadas em três postos de abastecimento de combustíveis de diferentes distribuidoras na cidade de São Carlos/SP. A partir da Figura 23 até a Figura 25 são apresentados os resultados da adição de padrão em cada amostra e as curvas obtidas para cada íon analisado. As amostras foram contaminadas intencionalmente com 0,13, 0,046 e 0,064 mg L⁻¹ de zinco(II), chumbo(II) e cobre(II), respectivamente.

As Figuras 24 a Figura 26 mostra que os picos de redissolução anódica encontram-se deslocados para valores mais positivos em relação ao potencial desse processo realizado nos experimentos de otimização de parâmetros. Este efeito está associado, provavelmente à composição da amostra, a qual pode influenciar na medida. Apesar disso, verificou-se aumento nos valores de I_{pa} com as sucessivas adições de padrão, indicando que os picos observados estão, de fato, associados à redissolução anódica do zinco, chumbo e cobre. Assim, é possível afirmar que o método pode ser utilizado na quantificação dessas espécies metálicas.

A partir dos valores de I_{pa} obtidos foram construídas curvas de adição de padrão para cada analito, as quais são apresentadas nas Figuras (24-26).

Figura 23: Voltamogramas de DPASV e curvas de adição de padrão, obtidos com EGPU-QMPA para quantificação de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Zn^{2+}), $0,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}) e $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Cu^{2+}) na amostra comercial de etanol combustível-**amostra 1** sob condições otimizadas e descritas no texto.

Figura 24: Voltamogramas de DPASV e curvas de adição de padrão, obtidos com EGPU-QMPA para quantificação de 2,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Zn²⁺), 0,22 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Pb²⁺) e 1,0 $\mu\text{mol L}^{-1}$ (Cu²⁺) na amostra comercial de etanol combustível-amostra 2 sob condições otimizadas e descritas no texto.

Figura 25: Voltamogramas de DPASV e curvas de adição de padrão, obtidos com EGPU-QMPA para quantificação de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Zn^{2+}), $0,22 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Pb^{2+}) e $1,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ (Cu^{2+}) na amostra comercial de etanol combustível-amostra 3 sob condições otimizadas e descritas no texto.

As medidas foram feitas em triplicata, sendo que cada ponto das curvas apresentadas nas Figuras 24-26 anteriores equivalem à média de três determinações. A inclinação das curvas de adição de padrão para Cu^{2+} ficaram abaixo da encontrada na curva analítica, sugerindo efeito de matriz nas amostras de etanol nas determinações de cobre.

Resultados e discussão

Como efeito comparativo, a fim de avaliar o método desenvolvido, as amostras também foram submetidas à análise por AAS. Os resultados obtidos por ambos os métodos são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Recuperação de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em amostras de etanol combustível por meio de DPASV e AAS

Amostras	M^{2+}	Adicionado/ mg L^{-1}	^a DPASV/ mg L^{-1}	^a Método comparativo/ mg L^{-1}	^b E_r / %	^c t_{crit}	^d $F_{2/2}$
Amostra 1	Zn^{2+}	0,130	0,119 $\pm$ 0,005	0,122 $\pm$ 0,002	-2,5	0,965	0,16
	Pb^{2+}	0,046	0,048 $\pm$ 0,003	0,054 $\pm$ 0,005	-11,7	1,772	2,71
	Cu^{2+}	0,064	0,061 $\pm$ 0,002	0,062 $\pm$ 0,002	-1,41	0,529	1,16
Amostra 2	Zn^{2+}	0,130	0,117 $\pm$ 0,007	0,110 $\pm$ 0,001	6,1	1,537	0,00 ₆
	Pb^{2+}	0,046	0,055 $\pm$ 0,005	0,061 $\pm$ 0,003	-10,3	1,795	0,33
	Cu^{2+}	0,064	0,058 $\pm$ 0,004	0,059 $\pm$ 0,005	-1,3	0,295	1,91
Amostra 3	Zn^{2+}	0,130	0,111 $\pm$ 0,004	0,106 $\pm$ 0,002	5,0	2,286	0,324
	Pb^{2+}	0,046	0,068 $\pm$ 0,004	0,068 $\pm$ 0,002	0,64	0,057	10,99
	Cu^{2+}	0,064	0,054 $\pm$ 0,001	0,056 $\pm$ 0,001	-3,6	2,028	0,842

^a $n = 3$;

^b $E_r = \text{DPASV vs. AAS (DPASV-AAS)/AAS} \times 100$

^c valor de $t_{crit} = 2,776$ ($P=0,05$ com 4 graus de liberdade) - usado para Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+}

^d $F_{2/2critico} = 19,0$ ($P = 0,05$)

A Tabela 14 mostra que os teores dos cátions divalentes zinco, chumbo e cobre, obtidos pelo método proposto são concordantes com aqueles determinados por AAS. Esses resultados também foram submetidos à análise estatística pelos testes t e F . Os resultados obtidos do teste F não excederam o valor crítico proposto, com grau de confiança de 95%, mostrando que ambos os métodos apresentam precisões equivalentes na determinação daqueles três íons. Além disso, com os valores encontrados para esse teste, foi possível a escolha do teste t mais adequado.

Para a análise estatística por meio do teste t , foram propostas duas hipóteses. A hipótese nula, H_0 : $\mu_1 = \mu_2$; supondo que as duas metodologias tivessem resultados semelhantes e a hipótese alternativa, H_a : $\mu_1 \neq \mu_2$, que negava H_0 . O valor de t_{crit} para $6-2 = 4$ graus de liberdade, em um nível de confiança de 95%, é 2,776. Como observado na Tabela 14, $t_{calc} < t_{crit}$, de forma que foi aceita a hipótese nula em

Resultados e discussão

um nível de confiança de 95% demonstrando que não houve diferença estatística entre os resultados encontrados pelos dois métodos.

Considerando a coincidência estatística entre o procedimento proposto e o comparativo, pode-se dizer que em alguns casos a matriz das amostras 1, 2 e 3 parece complexar o Zn^{2+} , fazendo diminuir os teores desse íon.

No caso do Pb^{2+} , há aumento nas amostras 2 e 3, o que pode sugerir a presença desse íon na amostra original.

3.4.6 Recuperação

Na Tabela 15 são apresentados os resultados de recuperação na análise dos cátions de interesse nas amostras comerciais de etanol combustível.

Para os ensaios de recuperação foram obtidas amostras em três postos de combustíveis diferentes. Os testes realizados para avaliar os efeitos da matriz após as adições de padrão revelaram médias de recuperação para os metais analisados entre 96,8 a 100% para o Zn^{2+} , de 94,3 a 101% para o Pb^{2+} e de 94,4 a 109% para o Cu^{2+} indicando que não houve interferência significativa da matriz para as amostras analisadas utilizando o método proposto de DPASV com adição de padrão.

Resultados e discussão

Tabela 15: Resultados de recuperação de Zn^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} nas amostras comerciais de etanol combustível

	Cátion	Concentração / $\mu\text{mol L}^{-1}$		Recuperação/%
		Adicionado	Calculado	
Amostra 1	Zn^{2+}	4,00	3,81	95,2
		5,00	4,87	97,4
		6,00	6,51	108,6
				100 ± 7
	Pb^{2+}	0,22	0,229	103,4
		0,33	0,350	105,2
		0,44	0,431	97,0
				102 ± 4
	Cu^{2+}	0,50	0,477	95,4
		1,00	0,90	90,0
		1,50	1,46	97,7
				94 ± 4
Amostra 2	Zn	4,00	3,63	90,81
		5,00	5,03	100,64
		6,00	5,94	98,93
				97 ± 5
	Pb	0,22	0,208	93,8
		0,33	0,297	89,1
		0,44	0,443 ₉	99,9 ₇
				94 ± 5
	Cu	0,50	0,57	113,9 ₇
		1,00	1,10	110,6
		1,50	1,53	102,1
				109 ± 6
Amostra 3	Zn	4,00	3,69	92,3
		5,00	4,82	96,4
		6,00	6,19	103,2
				97 ± 6
	Pb	0,222	0,211	95,5
		0,333	0,324	97,3
		0,444	0,466	104,9
				99 ± 5
	Cu	0,50	0,54	108,5
		1,00	0,98	97,6
		1,50	1,63	105,8
				104 ± 6

Resultados e discussão

Na Figura 26, apresenta-se uma proposta do que pode acontecer na acumulação e redissolução na superfície do eletrodo de grafite-poliuretana modificado com a resina de poliestireno funcionalizada.

Figura 26: Proposta de mecanismo de acumulação e redissolução para metais na superfície do eletrodo de grafite poliuretana modificado com QuadraPure[®] MPA. No detalhe, em verde, a resina de poliestireno.

Resultados e discussão

Tanto na Figura 14, como na Figura 26 o mecanismo de acumulação/redissolução sugere que há influência do pH do meio na hidrólise dos cátions em estudo.

O mecanismo baseia-se na formação de um complexo entre os íons metálicos da solução e o grupo orgânico imobilizados na sílica (

Figura 14) e na resina (Figura 26). Em uma segunda etapa, os íons quelados na superfície do eletrodo são reduzidos em potencial otimizado. Por fim, utilizando DPASV em intervalo otimizado para cada analito, ocorre a oxidação da espécie metálica previamente reduzida na superfície do eletrodo, para forma oxidada de cátion divalente. Obtendo-se, assim, um sinal analítico proporcional à concentração de M^0 oxidado a M^{2+} ou proporcional à concentração de M^{2+} presente na solução.

A dificuldade desses procedimentos envolve a complexidade da matriz, como a presença de aditivos e até adulterações, que podem se apresentar em diferentes formas. Além disso, o meio não aquoso contribui para que o desafio de analisar íons metálicos de maneira simultânea. Assim, o eletrodo confeccionado com o modificador QuadraPure[®]MPA se mostrou capaz de superar o desafio com resultados comparáveis àqueles obtidos por AAS.

Esse tipo de modificador tem vantagens como a de ser encontrado comercialmente, com custo relativamente baixo, não requer sínteses complexas envolvendo solventes e outros agentes potencialmente poluidores como é o caso da síntese e organofuncionalização das sílicas.

O eletrodo preparado com QuadraPure[®]MPA foi utilizado por oito meses sem perda significativa do sinal, apesar de ter sido aplicado em mais de um tipo de matriz.

CAPÍTULO 4 - CONCLUSÃO

Conclusões

A síntese da sílica SBA-15 foi bem sucedida conforme resultado da caracterização realizada por SAXS e RMN de ^{13}C e ^{29}Si . É também uma nova contribuição para o laboratório, no qual este trabalho foi desenvolvido, tornando-o autossuficiente quanto a essa matéria-prima.

As técnicas usadas na caracterização também mostraram que a funcionalização da sílica SBA-15 com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol foi alcançada. O novo material mostrou ser um modificador com potencialidades analíticas, melhorando a resposta em termos de corrente de pico do eletrodo de pasta de carbono, em relação ao eletrodo não modificado e aquele modificado com sílica SBA-15 não funcionalizada.

O eletrodo de pasta de carbono modificado com a sílica SBA-15 organofuncionalizada com 5-amino-1,3,4-tiadiazol-2-tiol pode ser usado na determinação de íons Hg^{2+} presentes em lâmpadas fluorescentes. Os resultados obtidos são estatisticamente comparáveis àqueles obtidos por GFAAS, tornando-se uma opção alternativa e de baixo custo. Além disso, sua sensibilidade habilita a metodologia desenvolvida para determinação desse íon em níveis de concentração menores do que os encontrados em lâmpadas fluorescentes.

Os eletrodos compósitos de grafite poliuretana modificados com a resina comercial QuadraPure[®]-MPA apresentaram-se eficientes em amostras aquosas e hidro-etanólicas. Satisfazendo, assim, o objetivo principal do projeto, que consistia no uso de novos modificadores para pre-concentrar metais em adição ao que já vinha sendo feito com as sílicas.

Na determinação simultânea de metais em amostras aquosas, os resultados foram comparáveis aos obtidos pelo método oficial. Apesar de não se ter alcançado limites de detecção da ordem subnanomolar como já se encontram na literatura, o ganho nessa modificação foi a aplicação em amostras com o mínimo de preparo. O método de adição de padrão foi eficiente na quantificação de metais nas amostras aquosas contornando as possíveis interferências. Pode-se, ainda, destacar o bom desempenho em utilizando um tempo de pré-concentração relativamente curto.

Quanto à determinação de Zn^{2+} , Cu^{2+} e Pb^{2+} em etanol combustível, o eletrodo mostrou-se eficiente já que os resultados obtidos concordam com aqueles obtidos por AAS. Além de ser uma novidade na literatura, o limite de detecção para o cobre ficou bem abaixo do que é regulamentado pelas leis nacionais. Além disso, com relação ao zinco e ao chumbo, ficou ao nível do que é apresentado pela

Conclusões

literatura e a presença de potenciais interferentes não prejudicou consideravelmente as medidas feitas por adição de padrão.

CAPÍTULO 5– TRABALHOS FUTUROS

Como forma de contribuir para que outros trabalhos continuem surgindo na mesma linha são feitas algumas sugestões a seguir.

- Com relação às sílicas, buscar outras estruturas que não a SBA-15, pois para aplicação em eletroanalítica a variação no tamanho e distribuição dos poros pode ser um fator diferencial;

- com relação às resinas, avaliar a possibilidade de uso de outras resinas com outros modificadores.

- com relação à forma de modificação, tanto para as sílicas como para as resinas, sugere-se também avaliar a possibilidade de se fazer modificações em forma de filmes.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

Referências

1. ROCHA, J. C.; ROSA, A. H.; CARDOSO, A. A. **Introdução à química ambiental**. 2ª. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 256 p.
2. DUFFUS, J. H. Heavy metals - A meaningless term? **Pure and Applied Chemistry**, v. 74, p. 793-807, 2002
3. HAWKES, S. J. What is a heavy metal? **Journal of Chemical Education**, v. 74, p. 793-807, 2002
4. RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Cobre. **Química Nova na Escola**, v. 34, p. 161-162, 2012.
5. MEDEIROS, M. A. Elemento químico zinco. **Química Nova na Escola**, v. 34, p. 159-160, 2012.
6. ANDREAZZA, R.; CAMARGO, F. A. O.; ANTONIOLLI, A. I.; QUADRO, M. S.; BARCELOS, A. A. Biorremediação de áreas contaminadas com cobre. **Revista de Ciências Agrárias**, v. 36, n. 2, p. 127-136, 2013.
7. SARGENTELLI, V.; MAURO, A. E.; MASSABNI, A. C. Aspectos do metabolismo do cobre no homem. **Química Nova**, v. 19, p. 290-293, 1996.
8. INSTITUTO DE METAIS NÃO FERROSOS (ICZ). **O zinco e a indústria. Instituto de metais não ferrosos**. 2013. Disponível em: <<http://www.icz.org.br/zinco-industria.php>>. Acesso em: 14 jun. 2015.
9. VALLEE, B. L.; FALCHUK, K. H. The biochemical basis of zinc physiology. **Physiology Review**, v. 73, p. 79-118, 1993.
10. MAFRA, D.; COZZOLINO, S. M. F. Importância do zinco na nutrição humana. **Revista de Nutrição**, v. 17, n. 1, p. 79-87, 2004
11. PLUM, L. M.; RINK, L.; HAASE, H. The essential toxin: Impact of zinc on human health. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 7, p. 1342-1365, 2010.
12. MOORE, J. W.; RAMAMOORTHY, S. **Heavy metals in natural waters: applied monitoring and impact assessment**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. 270 p.
13. CARDOSO, L. M. N.; CHASIN, A. A. M. **Ecotoxicologia do cádmio e seus compostos**. Salvador: CRA, 2001. 122 p. (Série Cadernos de Referência Ambiental).
14. JÄRUP, L.; AKESSON, A. Current status of cadmium as an environmental health problem. **Toxicology and Applied Pharmacology**, v. 238, p. 201-208, 2009.

15. INTERNATIONAL AGENCY FOR RESEARCH ON CANCER (IARC). **Monographs on cancer risks. Beryllium, cadmium, mercury, and exposures in the glass manufacturing industry.** Lyon: IARC Scientific Publications, 1994. v. 58.
16. HARADA, M. Minamata disease - methylmercury poisoning in japan caused by environmental pollution. **Critical Reviews in Toxicology**, v. 25, n. 1, p. 1 - 24, 1995.
17. ZAHIR, F.; RIZWI, S. J.; HAQ, S. K.; KHAN, R. H. Low dose mercury toxicity and human health. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 20, n. 2, p. 351 - 360, 2005.
18. FREI, R. W.; HUTZINGER, O. (Ed.). **Analytical aspects of mercury and other heavy metals in the environmental.** New York: Gordon and Breach, 1975. 196 p.
19. SARYAN, L. A.; ZENZ, C. Lead and its compounds. In: ZENZ, C; DICKERSON, B.; HORVATH, E. P. (Ed.). **Occupational medicine: principles and practical applications.** 3. ed. St. Louis: Mosby - Year Book, 1994. p. 506-541.
20. MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. A importância da análise de especiação do chumbo em plasma para a avaliação dos riscos à saúde. **Química Nova**. v. 27, n. 2, p. 251-260, 2004.
21. MOREIRA, F. R.; MOREIRA, J. C. Efeitos do chumbo sobre o organismo humano e seu significado para a saúde. **Revista Panamericana de Salud Pública**. v.15, p. 119-129, 2004.
22. AZEVEDO, E. B. Poluição vs. tratamento de água: duas faces da mesma moeda. **Química Nova na Escola**, n. 10, p. 21-25, 1999
23. BAIRD, COLIN; MICHAEL, C. **Environmental chemistry.** [S.l.]: Macmillan, 2005. 650 p.
24. UNITED NATIONS CHILDREN'S FUND (UNICEF). **Diarrhea: Why children are still dying and what can be done.** New York and Geneva: UNICEF and WHO. 2009. 68 p.
25. CESARINO, I.; MARINO, G. M. J. R.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of a carbon paste electrode in the simultaneous determination of divalent lead, copper and mercury ions. **Talanta**, v. 75, p. 15-21, 2008.
26. CESARINO, I.; CAVALHEIRO, E. Thiol-functionalized silica thin film modified electrode in determination of mercury ions in natural water. **Electroanalysis**, v. 20, p. 2301-2309, 2008.
27. OSRAM. **Lâmpadas incandescentes.** 2010. Disponível em: <http://www.osram.com.br/osram_br/Consumidor/Iluminacao_Geral/Lampadas_Incandescentes/>. Acesso em: 10 jun 2013.
28. EDISON, T. A. **Electric lamp.** U.S. Patent n. 223.898A, 27 jan. 1880.

29. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DE ILUMINAÇÃO (ABILUX). **Eficiência mínima das incandescentes de uso geral**, 2010. Disponível em: <http://www.abilux.com.br/portal/pdf/destaques/Dest_010_incandescentes.pdf>. Acesso em: 5 jul. 2013.
30. BRASIL. Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. MDIC. Portaria Inmetro 283 de 11 de agosto de 2008 – Código 3174. **Diário Oficial da União**, Brasília, 10 nov. 2012. Seção 1, p. 92.
31. BRASIL. Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia. INMETRO. Portaria Inmetro 144 de 13 de março de 2015. **Diário Oficial da União**, Brasília, 8 mar. 2015. Seção 1, p. 95.
32. WIKIPEDIA. **Lâmpada fluorescente**. 2013. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/L%C3%A2mpada_fluorescente>. Acesso em: 06 jul. 2013.
33. DURÃO JÚNIOR, W. A.; WINDMÖLLER, C. C. A questão do mercúrio em lâmpadas fluorescentes. **Química Nova na Escola**, n. 28, p. 15-19, 2008.
34. LIM, SEONG-RIN; KANG, D.; OGUNSEITAN, O. A; SCHOENUNG, J. M. Potential environmental impacts from the metals in incandescent, compact fluorescent lamp (CFL), and light-emitting diode (LED) bulbs. **Environmental Science & Technology**, n. 47, p. 1040-1047, 2013.
35. GOLDEN. **Dez anos após o apagão, 50% das residências ainda usam lâmpadas incandescentes**. 2011. Disponível em: <http://www.lampadaskgolden.com.br/press_releases_28.php>. Acesso em: 14 jul. 2013.
36. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004:2004**. Resíduos sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004. 71 p.
37. BRASIL. Presidência da República. Lei nº 12.305, de 02 de agosto de 2010. **Diário Oficial da União**, Brasília, 03 de agosto de 2010. p. 2.
38. BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. **Painel técnico: Mercúrio e seus riscos no contexto da vigilância sanitária**. Brasília, 2011. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/wcm/connect/762217804851e7a29602b6a37e3ce220/MercUrio_e_MeiO_Ambiente_contaminacao_e_gerenciamento.pdf?MOD=AJPERES>. Acesso em: 10 jul. 2013.
39. TRAMPPPO. **Gestão e sustentabilidade de lâmpadas**. 2013. Disponível em: <<http://www.trampppo.com.br/empresa.html>>. Acesso em: 05 de jun. 2013.
40. BULBOX. **Alternativa eficiente e segura para destinação de lâmpadas fluorescentes**. 2009. Disponível em: <http://www.mma.gov.br/port/conama/processos/0E732C8D/ApresBULBOX%20R1_AmbiensysAlexandre_11nov09.pdf>. Acesso em: 09 jun. 2013.

41. VANLOON, G. W.; DUFFY, S. J. **Environmental Chemistry**: a global perspective. second. ed. Oxford: Oxford Press, 2005. 560 p.
42. KARAGAS, CHOI, A. L., OKEN, E., HORVAT, M., SCHOENY, R., KAMAI, E.; GRANDJEAN, P.; Korrick, S. Evidence on the human health effects of low level methylmercury exposure. **Environmental Health Perspectives**, v. 120, n. 6, p. 799-806, 2012.
43. JACOBSON, M. Z. Effects of ethanol (E85) versus gasoline vehicles on cancer and mortality in the United States. **Environmental Science Tcnology**, v. 41, p. 4150-4157, 2007.
44. LEITE, R. C.; CORTEZ, L. A. B. O etanol combustível no Brasil. In: **BIOCOMBUSTÍVEIS NO BRASIL: REALIDADES E PERSPECTIVAS**. Brasília: MRE, 2007. p. 161 – 175.
45. LEITE, R. C. C.; LEAL, M. R. L. V. O biocombustível no Brasil. **Novos Estudos - CEBRAP**, n. 78, p. 15-21, 2007.
46. BRASIL. Decreto-lei nº 76.593, de 14 de novembro de 1975. Institui o Programa Nacional do Álcool e dá outras providências. **Lex**: Coleção de leis do Brasil: edição federal, Brasília, v. 8, p. 255, 1975.
47. BRASIL. Presidência da República. Decreto nº 5.025, de 30 de março de 2004. Regulamenta sobre o PROINFA. **Diário Oficial da União**, Brasília, 31 de março de 2004. p.1.
48. AZEVEDO JÚNIOR, W. C.; DALLEMOLE, D.; FARIA, A. M. M. Análise locacional e impactos econômicos dos seguimentos sucroalcooleiro e Mato Grosso. **Revista Estudos do CEPE**, 2012. p. 259-285.
49. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo. Resolução ANP Nº 7, de 9 de fevereiro de 2011. **Diário Oficial da União**, Brasília, 10 de fevereiro de 2011. p. 96.
50. DEPARTAMENTO NACIONAL DE TRÂNSITO (DENATRAN). **Frota Nacional em dezembro de 2014**. 2014. Disponível em: <<http://www.denatran.gov.br/frota2014.htm>>. Acesso em: 30 jan. 2015.
51. LIMA, N. C.; SOUZA, G. H. S. A demanda do etanol e sua caracterização no mercado brasileiro de combustíveis. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 16, n. 4, p. 532-544, 2014.
52. SAINT'PIERRE, T.; AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J. Trace elemental determination in alcohol automotive fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 75, p. 59-67, 2003.
53. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução ANP Nº 19, de 15 de maio de 2015. **Diário Oficial da União**, Brasília, 16 de maio de 2015. p. 46.

54. OLIVEIRA, M. F.; SACZK, A. A.; OKUMURA, L. L.; SATRADIOTTO, N. R. Determination of zinc in fuel alcohol by anodic stripping voltammetry. **Eclética Química**, v. 27, n. esp, p. 153-160, 2002.
55. MOSES, P. R.; WIER, L.; MURRAY, R.W. Chemically modified tin oxide electrode. **Analytical Chemistry**, v. 47, p.1882-1886, 1975.
56. SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; BAREK, J.; ZIMA, J. Carbon paste electrodes in modern electroanalysis. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 31, n. 4, p. 311 - 345, 2001.
57. CESARINO, I.; CAVALHEIRO, E. T. G.; BRETT, C. M. A. Simultaneous determination of cadmium, lead, copper and mercury ions using organofunctionalized SBA-15 nanostructured silica modified graphite-polyurethane composite electrode. **Electroanalysis**, v. 22, p. 61-68, 2010.
58. SVANCARA, I.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; VYTRAS, K. **Electroanalysis with carbon paste electrodes**. Boca Raton: CRC, 2012. 666 p.
59. WALCARIUS, A. Analytical applications of silica-modified electrodes - a comprehensive review. **Electroanalysis**, v. 10, n. 18, p. 1217-1235, 1998.
60. PARSAEI, M.; ASADI, Z.; KHODADOUST, S. A sensitive electrochemical sensor for rapid and selective determination of nitrite ion in water samples using modified carbon paste electrode with a newly synthesized cobalt(II)-Schiff base complex and magnetite nanospheres. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 1131-1138, 2015.
61. CESARINO, I.; CAVALHEIRO, E. T. G.; BRETT, C. M. A. Characterization of graphite-polyurethane composite electrodes modified with organofunctionalized SBA-15 nanostructured silica in the presence of heavy metal ions. Application to anodic stripping voltammetry. **Microchimica Acta**, v. 171, p. 1-9, 2010.
62. BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SHIMIDT, K. D.; CHU, C. T. W.; SHEPARD, E. W.; MC CULLEN, 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.
63. 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.
64. ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; 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.
65. MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170-223, 2009.

66. ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. O relevante papel do agente silanizante na modificação de superfícies de polímeros. **Química Nova**, v. 22, n. 2, p. 246-253 1999.
67. ZHENG, S.; GAO, L.; GUO, J. K. Synthesis and characterization of functionalized MCM-41 with copper and manganese phenanthroline complexes. **Journal of Solid-State**, v. 152, p. 447-452, 2000.
68. MOLLER, K.; BEIN, T. Inclusion chemistry in periodic mesoporous hosts. **Chemistry of Materials**, v. 10, p. 2950-2963. 1998.
69. 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**, n. 11, p. 1367-1368, 1996.
70. ASEFA, T.; MACLACHLAN, M. J.; COOMBS, N.; OZIN, G. A. Periodic mesoporous organosilicas with organic groups inside the channel walls. **Nature**, v. 402, n. 6764, p. 867-871, 1999.
71. IGLESIAS, J.; MELERO, J. A.; BAUTISTA, L. F.; MORALES, G.; SÁNCHEZ-VÁSQUEZ, R. Continuous production of biodiesel from low grade feedstock in presence of Zr-SBA-15: Catalyst performance and resistance against deactivation. **Catalysis Today**, v. 234, p. 174-181, 2014
72. HASANZADEH, M.; SHADJOU, N.; OMIDINIA, E.; ESKANDANI, M.; DE LA GUARDIA, M. Mesoporous silica materials for use in electrochemical immunosensing. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 45, p. 93-106, 2013.
73. THURMAN, E. M.; MILLS, M. S. **Solid-phase extraction: Principles and practice**. New York: John Willey, 1998. 344 p.
74. WALCARIUS, A. Electroanalysis with pure, chemically modified and sol-gel-derived silica-based materials. **Electroanalysis**, v. 13, p. 701-718, 2001.
75. CHUNHA, L.; GOMES, A. S.; COUTINHO, F. M. B.; TEIXEIRA, V. G. Chelating resins for recovery of mercury: the main routes of synthesis. **Polímeros**, v. 17, 2007.
76. LANÇAS, F. M. **Extração em fase sólida**. São Carlos: RiMa, 2004. 98 p.
77. HINCHCLIFFE, A.; HUGHES, C.; PEARS, D. A.; PITTS, M. R. QuadraPure cartridges for removal of trace metal from reaction mixtures in flow. **Organic Process Research and Development**, v. 11, p.477-481, 2007.
78. ROUQUEROL, J.; AVNIR, D.; FAIRBRIDGE, C. W.; EVERETT, D. H.; HAYNES, J. H.; PERNICONE, N.; RAMSAY, J. D. F.; SING, K. S. W.; UNGER, K. K. Recommendations for the characterization of porous solids. **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, p.1739-1758, 1994

79. RICHARDSON, J. M.; JONES, C. W. Strong evidence of solution-phase catalysis associated with palladium leaching from immobilized thiols during Heck and Suzuki coupling of aryl iodides, bromides, and chlorides. **Journal of Catalysis**, v. 251, p. 80-93, 2007.
80. NIKBIN, N.; LADLOW, M.; LEY, S. V. Continuous flow ligand-free Heck reactions using monolithic Pd(0) nanoparticles. **Organic Process Research & Development**, v. 11, p. 458-462, 2007.
81. RICHARDSON, J. M.; JONES, C. W. Poly(4-vinylpyridine) and Quadrapure TU as selective poisons for soluble catalytic species in palladium-catalyzed coupling reactions - Application to leaching from polymer-entrapped palladium. **Advanced Synthesis & Catalysis**, v. 348, p. 1207-1216, 2006.
82. BIANNIC, B.; GHEBREGHIORGIS, T.; APONICK, A. A comparative study of the Au-catalysed cyclization of hydroxy-substituted allylic alcohols and ethers. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 7, p. 802-807, 2011.
83. LIEW, K. H.; LOH, P. L.; JUAN, J. C.; YARMO, M. A.; YUSOP, R. M. QuadraPure-supported palladium nanocatalysts for microwave-promoted suzuki cross-coupling reaction under aerobic condition. **Scientific World Journal**, v. 2014, p. 1-7, 2014.
84. WESSELBAUM, S.; HINTERMAIR, U.; LEITNER, W. Continuous-flow hydrogenation of carbon dioxide to pure formic acid using an integrated scCO₂ process with immobilized catalyst and base. **Angewandte Chemie**, v. 51, n. 34, p. 8585-8588, 2012.
85. HINCHCLIFFE, A.; HUGHES, C.; PEARS, D. A.; PITTS, M. R. QuadraPure cartridges for removal of trace metal from reaction mixtures in flow. **Organic Process Research & Development**, v. 11, n. 3, p. 477-481, 2007.
86. GIRGIS, M. J.; KUCZYNSKI, L. E.; BERBERENA, S. M. ET AL. Removal of soluble palladium complexes from reaction mixtures by fixed-bed adsorption. **Organic Process Research & Development**, v. 12, n. 6, p. 1209-1217, 2008.
87. MIKYSEK, T.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K. Functionalised resin-modified carbon paste sensor for the voltammetric determination of Pb(II) within a wide concentration range. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 2, p. 242-245, 2008.
88. AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 496-503, 2000.
89. FARAJI, M.; YAMINI, Y.; REZAEI, M. Extraction of trace amounts of mercury with sodium dodecyl sulphate-coated magnetite nanoparticles and its determination by flow injection inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. **Talanta**, v. 81, n. 3, p. 831-836, 2010.

90. WANG, L.; HU, Q.; GUANGYU, Y.; YIN, J.; YUAN, Z. Determination of lead, cadmium, and mercury by on-line enrichment followed by RP-HPLC. **Journal Analytical Chemistry**, v. 58, p. 1054-1059, 2003.
91. KANTIPULY, C.; KATRAGADDA, S.; CHOW, A.; GESSER, H. D. Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals. **Talanta**, v. 37, p. 491-493, 1990.
92. YUAN, C.; LIN, K.; CHANG, A. Determination of trace mercury in environmental samples by cold vapor atomic fluorescence spectrometry after cloud point extraction. **Microchim Acta**, v. 171, p. 313-319, 2010.
93. RAHMAN, M. M.; AWANG, M.; YUSOF, A. M.; WOOD, A. K. H.; Hamzah, s.; shamsiah, a. development of a method for the speciation of mercury in environmental sample analysis. **The Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 16, n. 2, p. 194-201, 2012.
94. MORAES, M. P.; SANTOS, F. A.; CAVECCI, B.; PADILHA, C. C. F.; VIEIRA, J. C. S.; ROLDAN, R. S.; PADILHA, P. M. GFAAS determination of mercury in muscle samples of fish from Amazon, Brazil. **Food Chemistry**, v. 141, n. 3, p. 2614-2617, 2013.
95. KORECKOVÁ-SYSALOVÁ, J. Determination of cadmium and lead levels in human blood of a general Czech population by GFAAS. **Biological Trace Element Research**, v. 56, n. 3, p. 321-329, 1997.
96. DASBASI, T.; SERIFE, S.; AHMET, U. A solid phase extraction procedure for the determination of Cd(II) and Pb (II) ions in food and water samples by flame atomic absorption spectrometry. **Food Chemistry**, v. 174, p. 591-596, 2015.
97. DURAN, C.; OZDES, D.; AKCAY, H. Simultaneous separation and preconcentration of Cd(II), Co(II) and Ni(II) ions in environmental samples by carrier element-free coprecipitation method prior to their flame atomic absorption spectrometric determination. **Desalination and Water Treatment**, v. 53, p. 390-397 2015.
98. ADAMS, R. N. Carbon paste electrodes. **Analytical Chemistry**, v. 30, n. 9, p. 1576, 1958.
99. KUWANA, T.; FRENCH, W. G. Electrooxidation or resuction of organic compounds into aqueous solutions using carbon paste electrode. **Analytical Chemistry**, v. 36, n. 1, p. 241-242, 1964.
100. RAVICHANDRAN, K.; BALDWIN, R. P. Chemically modified carbon paste electrodes. **Journal Electroanalytical Chemistry**, v. 126, n. 1, p. 293-300, 1981.
101. NIU, P.; FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ, C.; GICH, M.; AYORA, C.; ROIG, A. Electroanalytical assessment of heavy metals in waters with bismuth nanoparticle-porous carbon paste electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 165, p. 155-161, 2015.

102. 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. **Talanta**, v. 59, p. 1021-1028, 2003.
103. BAGHERI, H.; AFKHAMI, A.; KHOSHSAFAR, H.; REZAEI, M.; SHIRZADMEHR, A. Simultaneous electrochemical determination of heavy metals using a triphenylphosphine/MWCNTs composite carbon ionic liquid electrode. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 186, p. 451-460, 2013.
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 the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 4, p. 810-817, 2007.
105. MENDES, R. K.; CLAROS-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.
106. CLARO NETO, S. **Caracterização físico-química de um poliuretano derivado de óleo de mamona utilizado para implantes ósseos**. 1997. 127f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
107. CANGEMI, J. M.; DOS SANTOS, A. M.; CLARO-NETO, S.; CHIERICE, G. O. Biodegradation of Polyurethane Derived from Castor Oil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 18, p. 201-206, 2008.
108. CERVINI, P. **Aplicação de eletrodos compósitos a base de grafite poliuretano**. 2006. 185f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.
109. TOLEDO, R. A.; SANTOS, M. C.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of dopamine in synthetic cerebrospinal fluid by SWV with a graphite-polyurethane composite electrode. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, n. 6, p. 1161-1166, 2005.
110. MENDES, R. K.; CERVINI, R.; CAVALHEIRO, E. T. G. The use of a graphite-castor oil polyurethane composite electrode for the determination of hydroquinone in photographic developers. **Talanta**, v. 68, p. 708-712, 2006.
111. CALIXTO, C. M. F.; CAVALHEIRO, E. T. G. Determination of tetracyclines in bovine and human urine using a graphite-polyurethane composite electrode. **Analytical Letters**, v. 48, p. 1454-1464, 2015.
112. CALIXTO, C. M. F. **Utilização de eletrodos compósitos na análise voltamétrica de tetraciclinas em amostras biológicas e ambientais**. 2012. 114f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2012.

113. MALAGUTTI, A. R.; ZUIN, V. G.; CAVALHEIRO, E. T. G.; MAZO, L. H. Determination of rutin in green tea infusions using square-wave voltammetry a rigid carbon-polyurethane composite electrode. **Eletoanalysis**. v. 18, p.1028-1034, 2006.
114. CESARINO, I.; GLIMALDO, M.; CAVALHEIRO, E. T. G. A novel graphite-polyurethane composite electrode modified with thiol-organofunctionalized silica for the determination of copper ions in ethanol fuel. **Fuel**. v. 89, p. 1883-1888, 2010.
115. SACIOTO, T. R.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Simultaneous Voltammetric Determination of Zn(II), Pb(II), Cu(II) and Hg(II) in ethanol fuel using an organofunctionalized modified graphite-polyurethane composite disposable screen-printed device. **Electroanalysis**. v. 26, p. 2664-2676, 2014.
116. SACIOTO, T.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. New screen printed electrode based on graphite and polyurethane composite for the determination of acetaminophen. **Analytical Letters**. v. 46, p. 312-322, 2013.
117. CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Evaluation of the analytical potentialities of a composite electrode modified with molecularly imprinted polymers. **Analytical Letters**, v. 42, n. 13, p. 1940-1957, 2009.
118. CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Strategies for preparation of molecularly imprinted polymers modified electrodes and their application in electroanalysis: a review. **Analytical Letters**, v. 45, p. 297-313, 2012.
119. PEREIRA, A. V.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Do voltammetry electrodes modified with MIPs really work? The role large molecules: folic acid as a probe. **Analytical Methods**. v. 6, p. 6658-6667, 2014.
120. SACIOTO, T. R.; CERVINI, P.; CAVALHEIRO, E. T. G. Simultaneous voltammetric determination of acetaminophen and caffeine at a graphite and polyurethane screen-printed composite electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 24, n. 9, p. 1461-1468, 2013.
121. SANTOS, S. X.; CAVALHEIRO, E. T. G. Using of a graphite-polyurethane composite electrode modified with a schiff base as a bio-inspired sensor in the dopamine determination. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 6, p. 1071-1077, 2014.
122. CESARINO, I.; GOUVEIA-CARIDADE, C.; PAULIUKAITÉ, R.; CAVALHEIRO, E. T. G.; BRETT, C. M. A. Characterization and application of bismuth-film modified graphite-polyurethane composite electrodes. **Electroanalysis**, v. 22, p. 1437-1445, 2010.
123. MATOS, R. J. E. A. Toward the synthesis of extra-large-pore e MCM-41 analogues. **Chemistry of Materials**, v. 13, p. 1726-1731, 2001.
124. BRASIL, Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA). Resolução nº 358, de 29 de Abril de 2005. **Diário Oficial da União**, Brasília, 4 de maio de 2005. Seção 1, p. 63-64.

125. CRAIEVICH, A. F. Synchrotron SAXS studies of nanostructured materials and colloidal solutions: a review. **Materials Research**, v. 5, p. 1-11, 2002.
126. EDWARDS, H. G. M.; JOHNSON, A. F.; LAWSON, E. E. Structural determination of substituted mercaptothiadiazoles using FT-Raman and FT-IR spectroscopy. **Journal Molecular Structure**, v. 351, p. 51-63, 1995.
127. CHUFÁN, E. E.; PEDREGOSA, J. C.; BORRÁS, J. Spectroscopic behaviour of metal-drug complexes. Infrared spectra of Cu(II) complexes with 5-amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol(Hatm). **Vibrational Spectroscopy**, v. 15, p. 191 - 199, 1997.
128. PALKOVITS, R.; YANG, C. M.; OLEJNK, S.; SCHUTH, F. Active sites on SBA-15 in the Beckmann rearrangement of cyclohexanone oxime to ϵ -caprolactam. **Journal of Catalysis**, v. 243, n. 1, p. 93-98, 2006
129. MILLER, J. C.; MILLER, J. N. **Statistic for analytical chemistry**. 3rd. ed. New York: Ellis Horwood, 1993. 233p.
130. ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DA ILUMINAÇÃO (ABILUX). **Tratado limita uso do mercúrio**. 2012. Disponível em: <http://www.abilux.com.br/informes/021_Informa.html>. Acesso em: 07 maio 2013.
131. COELHO, M. G. E. A. Lâmpadas de mercúrio quimadas - um resíduo sólido causador de problemas ambientais. **Ciências do Ambiente On-Line**, v. 8, n. 1, 2012.
132. THOMAS, F. G.; Henze, G. **Introduction to voltammetric analysis**. Theory and Practice. CSIRO Publishing, 2001. 264 p.
133. SHAIKH, A. A.; BADRUNNESSA, M.; FIRDAWS, J.; RAHMAN, M. S.; PASHA, N. A.; BAKSHI, P. K. A cyclic voltammetric study of the influence of supporting electrolytes on the redox behaviour of Cu(II) in aqueous medium. **Journal of the Bangladesh Chemical Society**, v. 24, p. 158-164, 2011.
134. WEI, Y.; GAO, C.; MENG, FAN-LI; LI, HUI-HUA; WANG, L.; LIU, JIN-HUAI; HUANG, XING-JIU. SnO₂/Reduced graphene oxide nanocomposite for the simultaneous electrochemical detection of cadmium (ii), lead(ii), copper(ii), and mercury(ii): an interesting favorable mutual interference. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 116, n. 1, p. 1034-1041, 2012.
135. SOUSA, M. F. B.; SANCHEZ, E. M. S.; BERTAZZOLI, R. Scanning Electrochemical microscopy: study of the deposition and stripping mechanism of lead in the presence of copper. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1082-1088, 2011.
136. KRIUKI, S.; DEWALD, H. D. Evaluation of diffusion coefficients of metallic ions in aqueous solutions. **Electroanalysis**, v. 8, p. 307-313, 1996.

137. SILVA, D. H.; COSTA, D. A.; TAKEUCHI, R. M.; SANTOS, A. L. Fast and simultaneous determination of pb²⁺ in water samples using a solid paraffin-based carbon paste electrode chemically modified with 2-aminothiazole-silica-gel. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 22, p. 1727-1735, 2011.
138. CESARINO, I.; GOUVEIA-CARIDADE, C.; PAULIUKAITÈ, R.; CAVALHEIRO, E.T.G.; BRETT, C. M. A. Characterization and application of bismuth-film modified graphite-polyurethane composite electrodes. **Electroanalysis**, v. 22, p. 1437-1445, 2010.