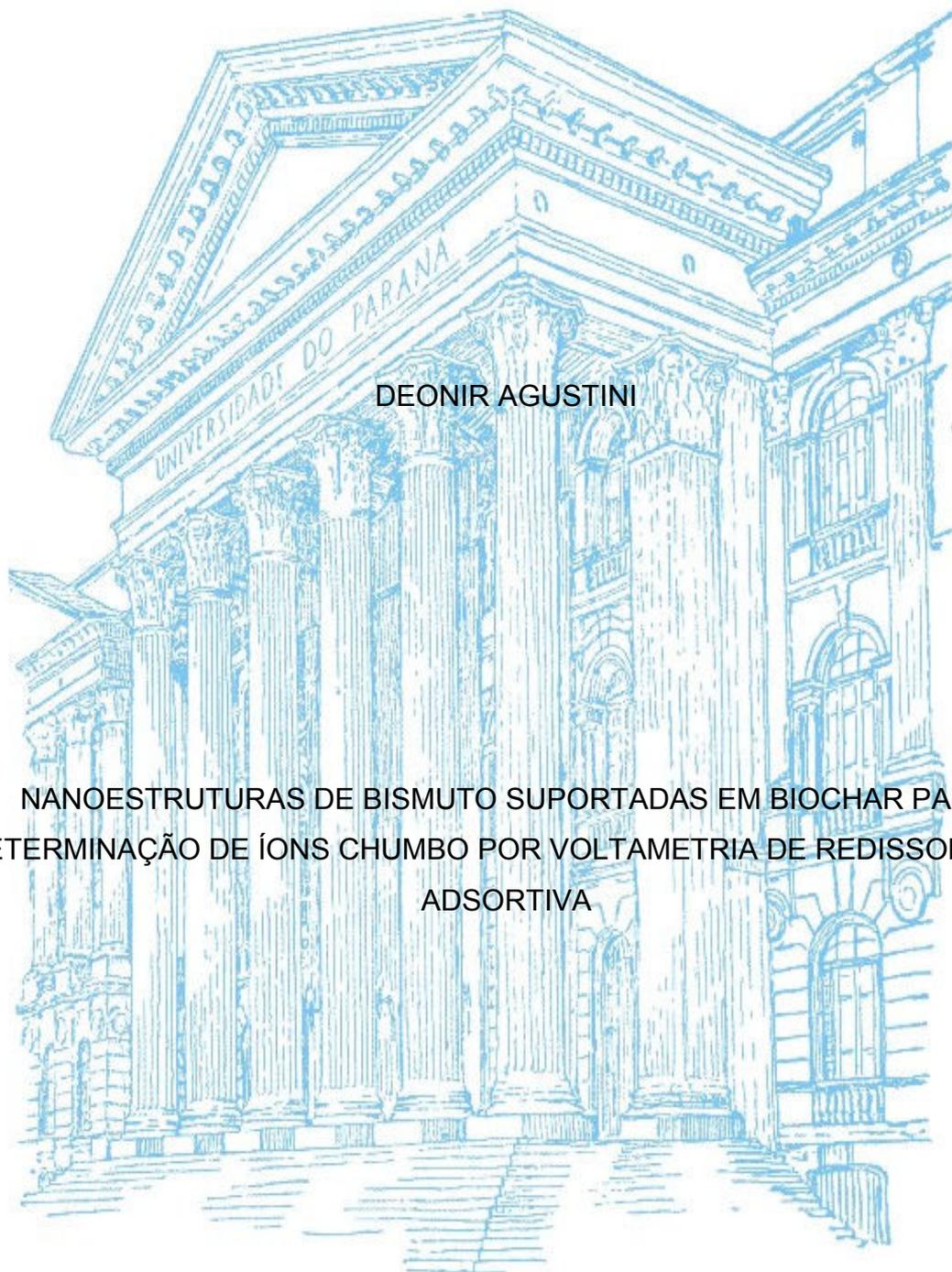


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ



DEONIR AGUSTINI

NANOESTRUTURAS DE BISMUTO SUPORTADAS EM BIOCHAR PARA
DETERMINAÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO
ADSORTIVA

CURITIBA

2014

DEONIR AGUSTINI

NANOESTRUTURAS DE BISMUTO SUPORTADAS EM BIOCHAR PARA
DETERMINAÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR VOLTAMETRIA DE REDISSOLUÇÃO
ADSORTIVA

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química Analítica,
Programa de Pós-Graduação em Química, Setor de
Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz H. Marcolino Jr
Co-orientador: Prof. Dr. Márcio F. Bergamini

CURITIBA

2014

TERMO DE APROVAÇÃO

**NANOESTRUTURAS DE BISMUTO SUPORTADAS EM BIOCHAR PARA
DETERMINAÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR VOLTAMETRIA REDISSOLUÇÃO
ADSORTIVA**

por

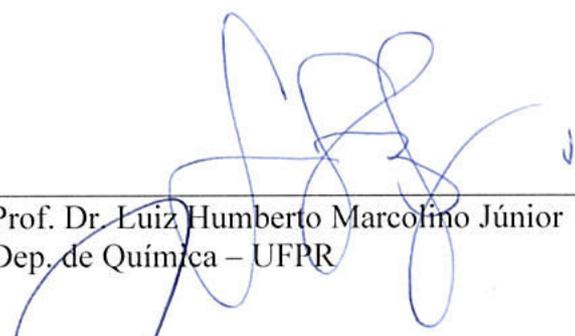
DEONIR AGUSTINI

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de

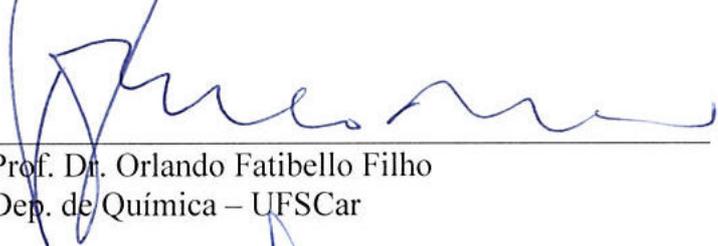
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

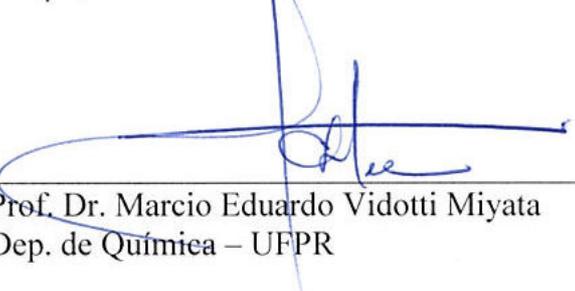
Orientador:



Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior
Dep. de Química – UFPR



Prof. Dr. Orlando Fatibello Filho
Dep. de Química – UFSCar



Prof. Dr. Marcio Eduardo Vidotti Miyata
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 19 de setembro de 2014.

Aos meus pais Nelson e Dirce
A minha esposa Camila,
Agradeço.

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior e Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini, pelo conhecimento, apoio e disponibilidade. Mas além de tudo pela atuação como verdadeiros orientadores, indo muito além de apenas discutir resultados, proporcionando para mim um grande crescimento intelectual e profissional, além da amizade e confiança.

Aos professores Prof. Dr. Márcio Eduardo Vidotti Miyata e Prof. Dr. Gilberto Abate pelas grandes contribuições no exame de qualificação.

A todos no LabSensE, pela ajuda, apoio e compreensão nas minhas ausências devido ao meu trabalho.

Aos colegas do CME, pelo apoio e incentivo.

A Camila pela compreensão dos fins de semana ocupados com os estudos.

A meus pais, pela excelente estrutura familiar, não financeira, mas com educação e princípios.

EPÍGRAFE

“Se você quer ser bem sucedido, precisa ter dedicação total, buscar seu último limite e dar o melhor de si mesmo”

Ayrton Senna

RESUMO

Eletródos de pasta de carbono modificados com biochar e bismuto (EPCM/Bch/Bi) foram desenvolvidos para a determinação voltamétrica de Pb(II) através de um procedimento simples, rápido e sensível. As medidas foram realizadas por voltametria de redissolução adsorptiva por pulso diferencial, onde o procedimento completo era composto por 4 etapas, incluindo pré-concentração em circuito aberto, redução eletroquímica do chumbo acumulado na superfície do eletrodo, obtenção dos voltamogramas por redissolução anódica e renovação da superfície do eletrodo para a próxima medida. O efeito dos parâmetros relacionados ao biochar, bismuto, solução de pré-concentração, eletrólito suporte, parâmetros instrumentais e tipos de voltametria foram examinados em detalhes. Em condições otimizadas, foi construída uma curva analítica para a determinação de Pb(II) com o EPCM/Bch/Bi, sendo obtida uma resposta linear entre $1,00 \times 10^{-8}$ a $5,00 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com um limite de detecção de $2,97 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e um limite de quantificação de $9,90 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ para 5 min de pré-concentração. Outra curva analítica foi construída para 20 min de pré-concentração de Pb(II) a superfície do EPCM/Bch/Bi, quando foi obtida resposta linear entre $5,00 \times 10^{-9}$ a $1,00 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com um limite de detecção de $1,17 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹ e um limite de quantificação de $3,91 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹. No estudo de reprodutibilidade, o EPCM/Bch/Bi apresentou um desvio padrão de 3,40% quando comparado com a média obtida por 5 eletrodos diferentes. O efeito de possíveis interferentes na resposta voltamétrica do EPCM/Bch/Bi para determinação de Pb(II) foi avaliada para 18 espécies iônicas, onde foi observada uma interferência menor pelos íons Ag⁺ (-9,94%) e interferências maiores para os íons Cu²⁺ (-45,69%), Fe³⁺ (-87,78%) e Sn²⁺ (-56,47%). O EPCM/Bch/Bi foi aplicado na determinação do chumbo liberado de tintas presentes em pratos de cerâmica utilizados com alimentos. Foi detectada a liberação de chumbo em todas as amostras avaliadas, sendo que as concentrações obtidas pelo EPCM/Bch/Bi foram comparadas com a técnica de ICP-OES, e não foram observadas variações maiores que 5% entre os resultados obtidos pelas duas técnicas. Os resultados obtidos pelo EPCM/Bch/Bi mostraram que o eletrodo proposto tem grande potencial em ser aplicado para a determinação voltamétrica de Pb(II) em amostras reais.

Palavras-chave: Eletrodos de Pasta de Carbono, Biochar, Bismuto, Chumbo, Voltametria.

ABSTRACT

Carbon paste electrodes modified with biochar and bismuth (EPCM/Bch/Bi) were developed for the voltammetric determination of Pb(II) using a simple, quick and sensitive procedure. The measurements were performed by differential pulse anodic stripping voltammetry, where the complete procedure has consisted of 4 steps including pre-concentration in open circuit, electrochemical reduction of lead accumulated at the electrode surface, obtaining voltammograms by anodic stripping and the surface renewal of the electrode to the next measure. The effects of parameters related to biochar, bismuth, pre-concentration solution, supporting electrolyte and instrumental parameters were examined in detail. Under the optimal conditions, a analytical curve was constructed for determination of Pb(II) with EPCM/Bch/Bi, being obtained linear response between 1.00×10^{-8} to 5.00×10^{-6} mol L⁻¹, with a limit detection of 2.97×10^{-9} mol L⁻¹ and a limit of quantification of 9.90×10^{-9} mol L⁻¹ for 5 min of pre-concentration. Another analytical curve was constructed for 20 min of pre-concentration of Pb(II) at the surface of the EPCM/Bch/Bi when the linear response was obtained between 5.00×10^{-9} and 1.00×10^{-6} mol L⁻¹, with a detection limit of 1.17×10^{-9} mol L⁻¹ and a limit of quantification of 3.91×10^{-9} mol L⁻¹. In the reproducibility study, the EPCM/Bch/Bi showed a standard deviation of 3.40% when compared with the average obtained for 5 different electrodes. The effect of possible interferences in the voltammetric response of the EPCM/Bch/Bi for determination of Pb(II) was evaluated for 18 ionic species, where a lower interference was observed by Ag⁺ ions (-9,94%) and greater interference with Cu²⁺ (-45,69%), Fe³⁺ (-87,78%) and Sn²⁺ ions (-56,47%). The EPCM/Bch/Bi was applied to the determination of lead released from inks present in the ceramic dishes used with food. Release lead was detected in all samples evaluated, and the concentrations obtained by the EPCM/Bch/Bi were compared with ICP-OES technique, and not larger than 5% variation between the results obtained by the two techniques were observed. The results obtained by the EPCM/Bch/Bi showed that the proposed electrode has great potential to be applied for the voltammetric determination of Pb(II) in real samples.

Keywords: Carbon Paste Electrodes, Biochar, Bismuth, Lead, Voltammetry.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** – a) Variação de potencial com relação ao tempo em voltametria de varredura linear e b) curva i -E resultante (voltamograma) 26
- Figura 2** – Variação da corrente faradaica e corrente capacitiva ao longo do tempo para as técnicas voltamétricas de pulso 26
- Figura 3** – Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial em (a) instrumentos analógicos e em (b) instrumentos digitais. (c) Voltamograma obtido por pulso diferencial, onde $\Delta i = i_{S2} - i_{S1}$ 27
- Figura 4** – (A) Forma de aplicação de potencial para voltametria de onda quadrada, onde E_{sw} corresponde à amplitude do pulso, ΔE ao incremento de potencial, T_i ao tempo que precede aplicação de potencial e τ ao tempo total de um pulso direto e reverso. (B) Voltamograma de onda quadrada com corrente direta (curva A), corrente reversa (curva B) e corrente resultante (curva C) 28
- Figura 5** – Intervalo útil de potencial para diferentes materiais de eletrodos de trabalho em diferentes eletrólitos..... 31
- Figura 6** – Emprego dos BiEs em técnicas eletroquímicas e outras técnicas instrumentais 38
- Figura 7** – Elementos (sombreados) ou seus compostos analisados utilizando BiEs 39
- Figura 8** – Mecanismos de interação do biochar com compostos orgânicos 44
- Figura 9** - Mecanismos de interação do biochar com compostos inorgânicos 46
- Figura 10** – (A) Componentes utilizados para a construção dos eletrodos de pasta de carbono, sendo (1) suporte do eletrodo, (2) contato elétrico e (3) pasta de carbono. (B) Eletrodo pronto para o uso 55

Figura 11 – Etapas de preparação dos eletrodos de pasta de carbono utilizados neste trabalho, sendo (A) EPC, (B) EPCM, (C) EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} , (D) EPCM/Bch _{int} /Bi _{int} e (E) EPCM/Bch _{int} /Bi _{film}	56
Figura 12 – Etapas do procedimento voltamétrico utilizado no decorrer do trabalho	60
Figura 13 – Espectro no infravermelho do biochar produzido a partir do farelo de mamona	70
Figura 14 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPCM/Bch _{int} , EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} , EPCM/Bch _{int} /Bi _{int} e EPCM/Bch _{int} /Bi _{film} , com potencial de redução em -0,5 V, tempo de redução de 120 s e varredura entre -0,5 – 0,5 V. (B) Voltamogramas obtidos em A, apenas excluindo o perfil voltamétrico do EPCM/Bch _{int} /Bi _{film}	72
Figura 15 – Voltamograma de varredura linear do EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} para Bi(III) com variação de corrente em função do tempo	73
Figura 16 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPCM/Bch _{int} , EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} , EPCM/Bch _{int} /Bi _{int} e EPCM/Bch _{int} /Bi _{film} após pré-concentração de íons Pb(II) 1,0 x 10 ⁻⁶ mol L ⁻¹ . (B) Detalhe dos voltamogramas apresentados em A, evidenciando a região do potencial de oxidação do chumbo	74
Figura 17 – Micrografias de MEV representativas da superfície do EPCM/Bch _{int} (A e B), EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} (C e D), EPCM/Bch _{int} + Pb(II) (E e F) e EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} + Pb(II) (G e H). Ampliações de 75 kx em A, C, E e G; e de 132 kx em B, D, F e H ..	77
Figura 18 – Gráfico de distribuição de tamanho das nanoestruturas de bismuto incorporadas na superfície do EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup}	79
Figura 19 - Espectros de EDS referentes ao EPCM/Bch _{int} (1), EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} (2), EPCM/Bch _{int} + Pb (3) e EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} + Pb (4), para o intervalo de 0,0 – 4,0 keV em A e de 10,0 – 13,5 keV em B	80

Figura 20 – (A) Micrografia de MEV representativa da superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} + Pb(II) com ampliação de 15 kx. (B) Mapa químico do Bi e (C) mapa químico do Pb. Imagens B e C obtidas na mesma região da micrografia A .. 81

Figura 21 - (A) Mecanismos de interação entre o biochar, íons bismuto e chumbo para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, onde os símbolos ● e ● representam a etapa de modificação superficial com bismuto e a etapa de pré-concentração de chumbo, respectivamente. (B) Formação da espécie intermetálica Pb-Bi ● através de redução eletroquímica 83

Figura 22 – Variação da corrente de pico anódica para Pb(II) $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ obtida com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de voltamogramas de pulso diferencial. Leitura em (A) tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ + KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, (B) tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ + KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, (C) KNO₃ 1,0 mol L⁻¹. (n = 3)..... 85

Figura 23 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para Pb(II) $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ em solução contendo tampão acetato (I) 0,01; (II) 0,05; (III) 0,10; (IV) 0,50 mol L⁻¹ e ajuste de força iônica em 1,0 mol L⁻¹ com KNO₃. (B) Perfil dos valores de corrente obtidos em A. (n = 3)..... 86

Figura 24 – Variação da corrente de pico anódica para Pb(II) $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ em EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em soluções de leitura de tampão acetato 0,01 mol L⁻¹ e KNO₃ 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00 mol L⁻¹. (n = 3)..... 87

Figura 25 – Variação da corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ obtidas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em soluções de leitura com pHs 2,0; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0; 7,0. (n = 3)..... 88

Figura 26 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após incorporação de Bi(III) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ a partir de soluções com pH 0,5; 1,0; 1,5; 2,0. (B) Variação da corrente de pico anódica em função do pH utilizado na etapa de incorporação de íons Bi(III). (n = 3)..... 90

- Figura 27** – Variação da corrente de pico anódica para (A) Bi(III) e (B) Pb(II) obtidas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} contendo 0, 5, 10, 25, 35 e 45% de biochar a partir de voltamogramas de pulso diferencial. (n = 3)..... 91
- Figura 28** – Variação da corrente de pico anódica obtida por voltametria de pulso diferencial para (A) Bi(III) e (B) Pb(II). Medidas feitas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi incorporado Bi(III) por 15, 30, 60, 150 e 300 s. (n = 3)..... 92
- Figura 29** – Variação da corrente de pico anódica obtida por voltametria de pulso diferencial com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} onde foi pré-concentrado Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ em soluções de ácido acético/acetato de sódio com valores de pH de 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0. (n = 3).....94
- Figura 30** – Diagrama de distribuição de espécies obtidas para Pb²⁺ relativo ao valor de pH da solução de pré-concentração 95
- Figura 31** – Curvas analíticas obtidas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de voltamogramas de pulso diferencial para Pb(II) na faixa de $1,0 \times 10^{-7}$ – $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ com pré-concentração em solução de ácido acético/acetato de sódio com concentração total de 0,01 mol L⁻¹ em (A) e de 0,50 mol L⁻¹ em (B). (n = 3)..... 96
- Figura 32** – Diagrama de distribuição de espécies obtidas para Pb²⁺ em solução contendo íons acetato 97
- Figura 33** – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com tempos de pré-concentração de (I) 1,0; (II) 2,5; (III) 5,0; (IV) 10,0; (V) 15,0; (VI) 20,0 e (VII) 30,0 minutos para (A) Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e (B) $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹. Em detalhe os perfis da variação de corrente anódica obtida nos voltamogramas 98
- Figura 34** – Valores de corrente de pico anódica obtidas por voltametria de pulso diferencial para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ pré-concentrados no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, com potenciais de redução de -1,3; -1,2; -1,1; -1,0; -0,9; -0,8; -0,6 V e tempo de redução de 120. (n = 3)..... 100

Figura 35 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com tempos de redução de (I) 0,0; (II) 5,0; (III) 10,0; (IV) 30,0; (V) 60,0 e (VI) 120,0 s. Em detalhe os perfis da variação de corrente anódica obtida nos voltamogramas 101

Figura 36 – Variação da corrente de pico anódica obtida por voltametria de pulso diferencial para (A) Bi(III) e (B) Pb(II). Medidas feitas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} no qual foi incorporado Bi(III) por 1, 5, 15, 30 e 60 min. (n = 3)..... 102

Figura 37 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o EPC, EPCM/Bch_{int}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} após pré-concentração em solução contendo Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ 104

Figura 38 – Variação de corrente de pico anódica (em %) para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ obtidas por voltametria de pulso diferencial com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (5 eletrodos) 106

Figura 39 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, obtida por DPV com amplitudes de pulso de 5, 10, 25, 50, 100 e 150 mV. (B) Larguras de pico a meia altura em função das amplitudes de pulso apresentadas em A. (n = 3)..... 107

Figura 40 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, obtida por DPV com tempos de pulso de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 ms. (B) Larguras de pico a meia altura em função dos tempos de pulso apresentados em A. (n = 3)... 108

Figura 41 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, obtida por DPV com incrementos de potencial de 1, 2, 3, 5, 7 e 9 mV. (B) Larguras de pico a meia altura em função dos incrementos de potencial apresentados em A. (n = 3)..... 109

Figura 42 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, obtida por SWV com amplitudes de pulso de 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV. (B)

Larguras de pico a meia altura em função das amplitudes de pulso apresentadas em A. (n = 3).....110

Figura 43 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, obtida por SWV com frequências de 10,0; 25,0; 37,5, 50,0; 75,0 e 100,0 Hz. (B) Larguras de pico a meia altura em função das frequências apresentadas em A. (C) Variação de corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da frequência. (n = 3).....111

Figura 44 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, obtida por SWV com incrementos de potencial de 2,0; 5,0; 7,5; 10, 15 e 20 mV. (B) Larguras de pico a meia altura em função dos incrementos de potencial apresentados em A. (n = 3).....112

Figura 45 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obtida por LSV com velocidades de varredura de 10, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 mV s^{-1} . (n = 3)..... 113

Figura 46 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 5 min. em solução contendo Pb(II) (I) 0,0; (II) $1,0 \times 10^{-8}$; (III) $5,0 \times 10^{-8}$; (IV) $1,0 \times 10^{-7}$; (V) $5,0 \times 10^{-7}$; (VI) $1,0 \times 10^{-6}$; (VII) $5,0 \times 10^{-6}$; (VIII) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Em detalhe voltamogramas I – IV. (B) Perfil de variação de corrente para as concentrações de Pb(II) mostradas em A. (n = 3)..... 114

Figura 47 – (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 5 min. em solução contendo Pb(II) (I) 0,0; (II) $5,0 \times 10^{-8}$; (III) $1,0 \times 10^{-7}$; (IV) $5,0 \times 10^{-7}$; (V) $1,0 \times 10^{-6}$; (VI) $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. Em detalhe voltamogramas I – III. (B) Perfil de variação de corrente para as concentrações de Pb(II) mostradas em A. (n = 3)..... 114

Figura 48 – (A) Voltamogramas de varredura linear obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 5 min. em solução contendo Pb(II) (I) 0,0; (II) $5,0 \times 10^{-7}$; (III) $1,0 \times 10^{-6}$; (IV) $5,0 \times 10^{-6}$; (V) $1,0 \times 10^{-5}$; (VI) $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Em detalhe

voltamogramas I – III. (B) Perfil de variação de corrente para as concentrações de Pb(II) mostradas em A. (n = 3)..... 115

Figura 49 – Curvas analíticas obtidas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de (A) DPV para Pb(II) $1,0 \times 10^{-8}$ – $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (B) SWV para Pb(II) $5,0 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (C) LSV para Pb(II) $5,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. (n = 3)..... 116

Figura 50 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 5 min. em solução contendo Pb(II) $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, onde (a) corresponde a corrente direta, (b) corrente reversa e (c) corrente resultante117

Figura 51 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 20 min. em solução contendo Pb(II) (I) 0,0; (II) $5,0 \times 10^{-9}$; (III) $1,0 \times 10^{-8}$; (IV) $5,0 \times 10^{-8}$; (V) $1,0 \times 10^{-7}$; (VI) $5,0 \times 10^{-7}$; (VII) $1,0 \times 10^{-6}$; (VIII) $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Em detalhe voltamogramas I – V. (B) Variação de corrente dos voltamogramas mostrados em A. (C) Curva analítica obtida a partir da faixa linear mostrada em B, sendo de $5,0 \times 10^{-9}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. (n = 3)..... 119

Figura 52 – Espectros de EDS obtidos em regiões das amostras contendo tintas e livre de tinta (branco), sendo os espectros mostrados em (A) correspondentes a amostra 1, (B) amostra 2, (C), amostra 3, (D) amostra 4, (E) amostra 5 e (F) amostra 6. Em detalhe a imagem de cada amostra 124

Figura 53 – Curvas de adição de padrão obtidas por DPV com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para a determinação de Pb(II) liberado da tinta presente em pratos, onde (A) representa a amostra 1, (B) amostra 2, (C), amostra 3, (D) amostra 4, (E) amostra 5 e (F) amostra 6. Em detalhe os voltamogramas obtidos para cada amostra, sendo (I) correspondente ao sinal da amostra, (II) a 1° adição de padrão, (III) a 2° adição de padrão e (IV) a 3° adição de padrão. (n = 3)..... 126

Figura 54 – Correlação entre os valores para Pb(II) liberado das amostras de prato determinados por DPAdSV e ICP-OES.....128

Figura 55 – Voltamograma de pulso diferencial obtido para a determinação simultânea de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Ag(I) utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} 131

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Condições de operação e produtos obtidos pelos processos de pirólise e gaseificação	42
Tabela 2 – Concentrações de chumbo no sangue e seus efeitos tóxicos em diferentes órgãos em crianças e adultos	49
Tabela 3 – Reagentes utilizados nos experimentos	53
Tabela 4 – Parâmetros estudados com seus respectivos valores otimizados para a solução de leitura	89
Tabela 5 – Parâmetros estudados com seus respectivos valores otimizados para o eletrodo de trabalho	93
Tabela 6 – Parâmetros estudados com seus respectivos valores otimizados para a solução de pré-concentração de Pb(II)	99
Tabela 7 – Parâmetros instrumentais estudados com seus respectivos valores otimizados para a etapa de redução eletroquímica de chumbo	101
Tabela 8 – Limite de detecção e quantificação obtidos por DPV, SWV e LSV para a determinação de Pb(II) com o EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup}	118
Tabela 9 – Comparação do EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} com outros eletrodos modificados com bismuto usados na determinação voltamétrica de Pb(II)	120
Tabela 10 – Espécies avaliadas, concentrações utilizadas e variações nos valores de corrente para a determinação de Pb(II)	122
Tabela 11 – Concentrações de chumbo liberado da tinta presente nas amostras de pratos através de DPAdSV e ICP-OES	127

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAS – (do inglês *atomic absorption spectrometry*) espectrometria de absorção atômica

Bi-CNT electrode – (do inglês *bismuth-modified carbon nanotube electrode*) eletrodo de nanotubo de carbono modificado com bismuto

BiEs – (do inglês *bismuth electrodes*) eletrodos de bismuto

BiF/GCE – (do inglês *bismuth film modified glassy carbon electrode*) eletrodo de carbono vítreo modificado com bismuto

Bi-HA-CME (do inglês *bismuth film hydroxyapatite carbon modified electrode*) eletrodo de carbono modificado com hidroxiapatita e filme de bismuto

BiMCTE – (do inglês *bismuth modified carbon tape electrode*) eletrodo de fita de carbono modificado com bismuto

Bi/poly(p-ABSA) – (do inglês *bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode*) eletrodo de filme de bismuto/poli(ácido p-aminobenzeno)

CMPE-Biochar – eletrodo de pasta de carbono modificado com biochar

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

DME – (do inglês *dropping mercury electrode*) eletrodo gotejante de mercúrio

DPAdSV – (do inglês *differential pulse adsorptive stripping voltammetry*) voltametria de redissolução adsortiva por pulso diferencial

DPASV – (do inglês *differential pulse anodic stripping voltammetry*) voltametria de redissolução anódica por pulso diferencial

DPSV – (do inglês *differential pulse stripping voltammetry*) voltametria de redissolução por pulso diferencial

DPV – (do inglês *differential pulse voltammetry*) voltametria de pulso diferencial

EDS – (do inglês *Energy Dispersive Spectroscopy*) espectroscopia de energia dispersiva

EPC – eletrodo de pasta de carbono

EPCM/Bch_{int} – eletrodo de pasta de carbono com modificação interna de biochar

EPCM/Bch/Bi – eletrodo de pasta de carbono modificado com biochar e bismuto

EPCM/Bch_{int}/Bi_{film} – eletrodo de pasta de carbono com modificação interna de biochar e modificação superficial com filme de bismuto

EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} – eletrodo de pasta de carbono com modificações internas de biochar e de bismuto

EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} – eletrodo de pasta de carbono com modificação interna de biochar e modificação superficial de bismuto

EQM – eletrodo quimicamente modificado

FDA – (do inglês *Food and Drug Administration*) Administração de alimentos e drogas

FEG – (do inglês *Field Emission Gun*) canhão de emissão de campo

FTIR – (do inglês *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HMDE – (do inglês *hanging mercury drop electrode*) eletrodo de gota pendente de mercúrio

ICP-OES – (do inglês *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*) espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

I_{pa} – Corrente de pico anódico

LD – limite de detecção

LQ – limite de quantificação

SD – desvio padrão

LSV – (do inglês *Linear Sweep Voltammetry*) voltametria de varredura linear

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MFE – (do inglês *mercury film electrode*) eletrodo de filme de mercúrio

NanoSiO₂/BiFe – (do inglês *mesoporous silica nanoparticle modified bismuth film electrode*) eletrodo de filme de bismuto modificado com nanopartículas de sílica mesoporosa

NCBFE – (do inglês *Nafion-coated bismuth-film electrode*) eletrodo de filme de bismuto recoberto com Nafion

NC/IL-BiFE – (do inglês *Nafion/ionic liquids mixed coating modified bismuth film electrode*) eletrodo de filme de bismuto modificado com Nafion e líquidos iônicos

PVC - (do inglês *polyvinyl chloride*) policloreto de vinila

sw-BiNTsGCE (do inglês *single-walled bismuth nanotubes modified glassy carbon electrode*) eletrodo de carbono vítreo modificado com nanotubos de bismuto de parede simples

SWV – (do inglês *square wave voltammetry*) voltametria de onda quadrada

SWASV – (do inglês *square wave anodic stripping voltammetry*) voltametria de redissolução anódica por onda quadrada

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS	23
1.1.1 Voltametrias	23
1.2 TRANSDUTORES VOLTAMÉTRICOS	29
1.3 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	32
1.4 ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO	35
1.5 BISMUTO	36
1.6 BIOCHAR	41
1.7 CHUMBO	47
2 OBJETIVOS	52
2.1 OBJETIVO GERAL	52
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	52
3 MATERIAL E MÉTODOS	53
3.1 REAGENTES	53
3.2 VIDRARIAS	54
3.3 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO	54
3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO	55
3.5 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	58
3.6 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)	58
3.7 MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS	59
3.7.1 Caracterizações voltamétricas preliminares	61
3.7.2 Otimização dos parâmetros analíticos com o EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup}	62
3.7.2.1 Estudos envolvendo a solução de leitura	62
3.7.2.2 Estudos relacionados ao eletrodo de trabalho	63
3.7.2.3 Efeito da solução de pré-concentração	64
3.7.2.4 Influência dos parâmetros instrumentais	64
3.7.3 Avaliação do tempo de incorporação de Bi(III) ao EPCM/Bch _{int} /Bi _{int}	65
3.7.4 Comparação dos eletrodos de pasta de carbono	65
3.7.5 Estudo de reprodutibilidade do EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup}	66
3.7.6 Avaliação das técnicas voltamétricas	66

3.7.7	Avaliação da potencialidade analítica do EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup}	67
3.7.8	Efeito de espécies interferentes	67
3.7.9	Determinação de chumbo liberado da tinta presente em pratos de cerâmica.....	68
3.7.10	Análise multielementar	69
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR POR FTIR.....	70
4.2	CARACTERIZAÇÕES VOLTAMÉTRICAS PRELIMINARES.....	71
4.3	CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO EPCM/Bch E EPCM/Bch/Bi.....	76
4.3.1	Análises morfológicas por MEV.....	76
4.3.2	Análise química elementar por EDS	79
4.4	MECANISMOS DE INTERAÇÃO BIOCHAR-BISMUTO-CHUMBO	82
4.5	OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS COM O EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup}	83
4.5.1	Estudos envolvendo a solução de leitura	84
4.5.2	Estudos relacionados ao eletrodo de trabalho	89
4.5.3	Efeito da solução de pré-concentração	93
4.5.4	Influência dos parâmetros instrumentais	99
4.6	AVALIAÇÃO DO TEMPO DE INCORPORAÇÃO DE Bi(III) AO EPCM/Bch _{int} /Bi _{int}	102
4.7	COMPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO	103
4.8	ESTUDO DE REPRODUTIBILIDADE DO EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup}	105
4.9	AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS.....	106
4.9.1	Voltametria de pulso diferencial	107
4.9.2	Voltametria de onda quadrada	109
4.9.3	Voltametria linear.....	113
4.9.4	Curvas analíticas obtidas por DPV, SWV e LSV	114
4.10	POTENCIALIDADE ANALÍTICA DO EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} EMPREGANDO UM TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO MAIOR	118
4.11	EFEITO DE ESPÉCIES CONCOMITANTES.....	121
4.12	APLICAÇÃO DO EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} PARA A DETERMINAÇÃO DE IONS Pb(II) LIBERADOS DE TINTAS PRESENTES EM PRATOS DE CERÂMICA.....	123
5	CONCLUSÕES	129
	PERSPECTIVAS FUTURAS	131
	REFERÊNCIAS.....	133

1 INTRODUÇÃO

As técnicas eletroquímicas possuem uma infinidade de aplicações em diversas áreas de estudo, não apenas para a determinação de espécies orgânicas e inorgânicas, mas também como ferramentas para caracterizar diferentes sistemas. Entre as técnicas eletroquímicas, a voltametria destaca-se pela sua rapidez e simplicidade, visto que as medidas baseiam-se em um processo redox, onde a variação de corrente pode ser diretamente relacionada com a concentração do analito em solução. A voltametria também destaca-se pela alta detectabilidade, que é alcançada pelo emprego dos métodos de redissolução, os quais caracteriza-se por uma etapa prévia de pré-concentração, seguida da aplicação de uma varredura de potencial e registro da corrente gerada [1].

Em uma medida voltamétrica, o sistema é composto, geralmente por três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho o principal componente, pois é na superfície dele que ocorrem as reações redox de interesse. Assim, para um bom desempenho de um procedimento voltamétrico, o eletrodo de trabalho deve apresentar algumas características eletroquímicas que o habilitam para este fim. Os materiais mais utilizados como eletrodo de trabalho incluem os eletrodos a base de mercúrio (gota, filme ou amálgama), carbono (carbono vítreo, fibras de carbono, pasta de carbono, entre outros) ou de metais nobres (ouro e platina).

Para melhorar o desempenho dos eletrodos de trabalho, uma estratégia bastante utilizada é a imobilização de espécies quimicamente ativas em sua superfície, gerando assim um Eletrodo Quimicamente Modificado (EQM). A incorporação de espécies modificadoras pode ocorrer através de adsorção, ligação covalente, formação de filme polimérico ou pela obtenção de materiais compósitos, as quais desempenham funções como de pré-concentração do analito, eletrocatalise e/ou minimização de espécies interferentes [2].

Uma espécie que devido as suas excelentes características eletroquímicas tem sido largamente utilizada como modificadora de eletrodos é o bismuto, o qual foi proposto em 2000 como uma alternativa aos eletrodos de mercúrio, os mais utilizados desde o surgimento da polarografia. A modificação de eletrodos com bismuto pode ocorrer na forma de filme (formado *in situ* ou *ex situ*) ou pela adição direta ao eletrodo de óxido de bismuto ou bismuto em pó [3]. Recentemente, nanomateriais de bismuto (partículas, pó e óxido) tem sido incorporados na

superfície dos eletrodos como modificador, com o objetivo de explorar as vantagens inerentes aos nanomateriais. Uma forma simples e rápida de obter e incorporar estes nanomateriais na superfície dos eletrodos pode ser alcançado com o uso de materiais que contenham grupos funcionais em sua superfície, os quais auxiliam na incorporação do bismuto à superfície eletródica.

Entre os materiais que naturalmente possuem grupos funcionais e que podem ser facilmente obtidos está o biochar, o qual é produzido por pirólise (em baixas temperaturas e pouco suprimento ou ausência de oxigênio) ou gaseificação a partir de diversos tipos de matérias-primas orgânicas, no qual o produto final obtido (biochar) caracteriza-se por uma superfície altamente porosa e com uma alta concentração de grupos funcionais. Entre as diversas aplicações que o biochar possui, uma que tem ganhado destaque nos últimos anos é a sua alta capacidade de sorção de espécies orgânicas e inorgânicas no solo e na água, sendo o desempenho do biochar similar a outros materiais sorventes, com a vantagem de possuir um processo de fabricação mais simples e de baixo custo [4].

Devido à alta toxicidade e a grande quantidade de ambientes contaminados, o chumbo está entre as espécies com o maior número de estudos relacionados à sua remoção no solo e na água com o uso do biochar, sendo verificadas excelentes taxas de descontaminação. A contaminação por chumbo afeta milhares de pessoas e é resultado das inúmeras aplicações que o chumbo e seus compostos ainda possuem. A principal fonte de exposição em seres humanos e a maior fonte de intoxicação em crianças se devem as tintas [5], as quais possuem em sua composição chumbo, e que são utilizadas para diversos fins, entre os quais, para recobrir recipientes domésticos de cerâmica, tais como pratos, tigelas e xícaras. Alimentos ácidos, básicos ou líquidos (como o vinagre) utilizados na preparação de alimentos podem ser contaminados pelo chumbo presente na tinta destes recipientes e desta forma se tornar um grande perigo para a saúde humana.

Neste sentido, o trabalho visa construir um eletrodo de pasta de carbono modificado com biochar e explorar os grupos funcionais e a elevada porosidade deste material para incorporar bismuto em escala nanométrica na superfície do eletrodo e utilizar esse dispositivo para determinar chumbo liberado de pratos decorados, explorando assim a alta capacidade de sorção de íons chumbo pelo biochar e também as vantajosas propriedades eletroquímicas do bismuto.

1.1 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas estão relacionadas, principalmente, por estabelecer uma relação entre a concentração do analito e alguma propriedade elétrica como corrente, potencial, condutividade, resistência ou carga [6]. Muitas modalidades permitem atingir altas velocidades e precisão das medidas eletroquímicas, além de possibilitar um alto grau de automação em todo o processo de análise. Por isso, as técnicas eletroquímicas possuem um amplo campo de aplicações para a determinação de espécies orgânicas e inorgânicas nas mais diferentes áreas de estudo, tais como monitoramento ambiental, controle de qualidade de produtos e processos industriais ou em análises biomédicas.

Outras características importantes das técnicas eletroquímicas incluem uma notável detectabilidade (alcançando níveis traços e ultratraços de concentração), equipamentos, materiais e suprimentos de baixo custo e de fácil utilização, além de possibilitar medidas em soluções coloridas ou contendo partículas sólidas dispersas [7]. A simplicidade nas análises também é uma característica das técnicas eletroquímicas, visto que é possível realizar medidas sem a necessidade de etapas prévias de separação ou de purificação da amostra.

A diferença entre as várias técnicas eletroquímicas está no tipo de sinal usado para a quantificação do analito. Elas podem ser divididas em [8]:

- **Condutometria:** Medida de condutividade ou condutância elétrica de soluções iônicas através de uma perturbação alternada.
- **Coulometria:** medida da quantidade de carga (Q) consumida para a conversão (oxidação ou redução) de uma determinada espécie.
- **Voltametria:** medida da corrente gerada pela reação de oxidação ou redução de uma espécie química na superfície de um eletrodo.
- **Potenciometria:** medida de potencial gerado em uma célula eletroquímica.

1.1.1 Voltametrias

Dentre as técnicas eletroquímicas, a voltametria é uma das mais utilizadas para a determinação de metais. Ela surgiu a partir da polarografia, desenvolvida pelo químico Jaroslav Heyrovsky em 1922, e consiste basicamente da aplicação de uma

diferença de potencial elétrico (ou faixa de potencial) a um eletrodo de trabalho, com a consequente medida da corrente elétrica obtida pela transferência de elétrons durante um processo redox [9]:



Onde: R é a forma reduzida do analito e O a forma oxidada. A magnitude da corrente elétrica gerada pode ser relacionada com a concentração de analito presente em solução.

A relação corrente/potencial é mostrada na forma de um gráfico, conhecido como voltamograma, onde é colocado o sinal de corrente no eixo vertical (ordenada) e o potencial de excitação no eixo horizontal (abscissa). A corrente amostrada em um voltamograma corresponde à soma da corrente faradaica, assim denominada por obedecer a Lei de Faraday e da corrente capacitiva que não obedece a mesma lei. A corrente faradaica é o resultado da reação redox da espécie de interesse presente na superfície do eletrodo, sendo proporcional a sua concentração. Já a corrente capacitiva é gerada devido ao acúmulo de elétrons na superfície do eletrodo (dupla camada elétrica) e, por isso, indesejada nas determinações voltamétricas.

As reações eletródicas podem ser consideradas como simples ou complexas. As reações redox simples envolvem o transporte de massa das espécies eletroativas do corpo da solução para a interface eletrodo-superfície e a transferência de carga, a qual se baseia no transporte de elétrons na superfície do eletrodo. Reações redox complexas incluem ainda reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons (protonação, dimerização, decomposições catalíticas, adsorção, desorção, cristalização) [10].

As reações redox controladas pelo transporte de massa são chamadas de nernstinianas, pois obedecem as relações termodinâmicas. Neste caso, a relação entre a corrente obtida em uma reação redox e a concentração do analito só é possível quando o transporte de massa é contínuo, caso contrário, a concentração da espécie de interesse presente na superfície do eletrodo irá decrescer rapidamente.

O transporte de massa pode ocorrer de três modos diferentes:

- Difusão: movimento espontâneo de espécies devido a um gradiente de concentração, deslocando-se de regiões de alta concentração para regiões de baixa concentração.

- Convecção: transporte de espécies para a superfície do eletrodo pela aplicação de uma perturbação mecânica, com a solução sob agitação ou com um eletrodo rotatório.

- Migração: movimento de partículas carregadas pela influência de um campo elétrico.

Para obter um fluxo contínuo das espécies de interesse presente em solução para a superfície do eletrodo, minimiza-se os efeitos de migração e de convecção. A migração é reduzida pela adição de um sal inerte em excesso, na solução da amostra ou no eletrólito de suporte, geralmente em concentrações de 50 a 100 vezes maior que a espécie eletroativa de interesse, eliminando ou diminuindo assim a formação do campo elétrico devido ao gradiente de cargas [11]. Já a convecção é eliminada com a interrupção da perturbação mecânica aplicada à solução. Assim, o processo de difusão será o único responsável pelo transporte de massa, e a corrente elétrica medida pode ser efetivamente relacionada com a concentração das espécies de interesse.

A maneira como o potencial é aplicado e como os valores de corrente são adquiridos determinam o tipo de voltametria utilizado. A forma mais simples de voltametria é a de varredura linear, onde o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo (Figura 1a) e a corrente resultante é medida de forma "contínua", em função do potencial aplicado (Figura 1b). A voltametria de varredura linear (LSV) não é aplicada para análises em níveis traço e ultratraço, visto que uma das limitações desta técnica é a significativa contribuição da corrente capacitiva, a qual se torna maior que a corrente faradaica para baixas concentrações do analito [1].

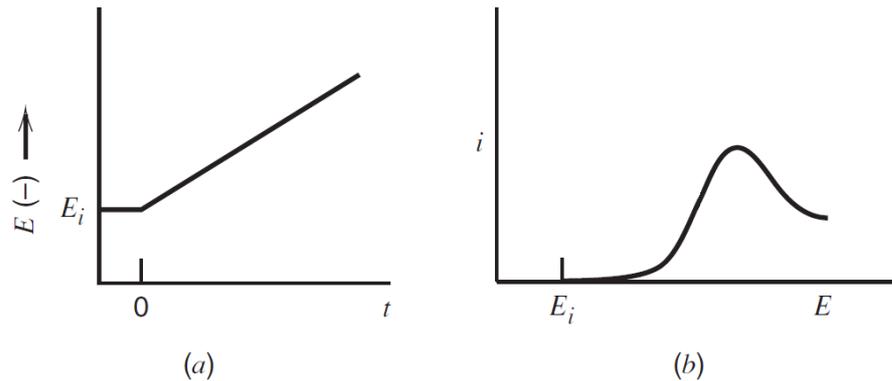


Figura 1 – (a) Variação de potencial com relação ao tempo em voltametria de varredura linear e (b) curva i - E resultante (voltamograma). Adaptado de Bard e colaboradores [1].

Para a determinação de chumbo em níveis traço e ultratraço, utilizam-se as técnicas voltamétricas de pulso, as quais se caracterizam pela aplicação de pulsos de potencial com medida da corrente resultante apenas no final de cada pulso. Com isso, é possível aumentar a contribuição da corrente faradaica, diminuir a contribuição da corrente capacitiva (que possui valor mínimo no fim de cada pulso) (Figura 2) e melhorar os limites de detecção. Esta melhora deve-se ao comportamento distinto da corrente faradaica e da corrente capacitiva ao longo do tempo, pois a corrente capacitiva é proporcional a $e^{-t/RC}$, (onde t é o tempo, R a resistência da solução e C a capacitância da dupla camada), e a corrente faradaica é aproximadamente proporcional a $t^{-1/2}$ [6]. Assim, após a aplicação do pulso de potencial, a diminuição da corrente capacitiva ocorre de forma muito mais rápida do que a corrente faradaica, permitindo a medida de corrente com pouca contribuição da corrente capacitiva, graças à leitura feita no final do pulso de potencial.

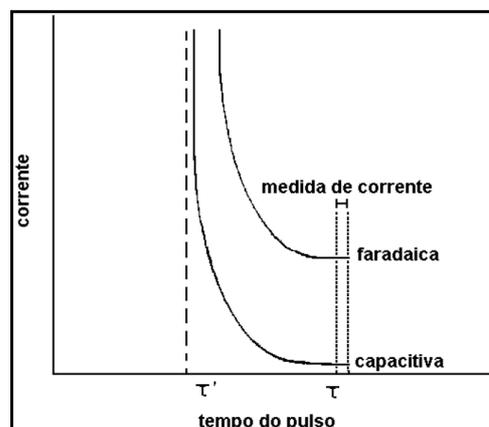


Figura 2 – Variação da corrente faradaica e corrente capacitiva ao longo do tempo para as técnicas voltamétricas de pulso. Adaptado de Souza e colaboradores [6].

Dentre as técnicas voltamétricas de pulso, destacam-se a voltametria de pulso diferencial (DPV) e a voltametria de onda quadrada (SWV), sendo que a diferença principal entre elas está na forma com que os pulsos de potencial são aplicados e como é feita amostragem da corrente. Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de amplitude fixos são sobrepostos a uma rampa linear de potencial (Figura 3A) em instrumentos analógicos, ou sobrepostos em uma rampa de potencial em forma de escada (Figura 3B) em instrumentos digitais. Duas medidas de corrente são feitas em cada pulso: uma antes do início (S_1) e outra imediatamente após o final de cada pulso (S_2), sendo S_1 subtraído de S_2 e a diferença de corrente (Δi) registrada em função do potencial aplicado [12]. Como resultado, obtém-se uma curva diferencial (Figura 3C), onde a altura do pico é diretamente proporcional à concentração da espécie em estudo.

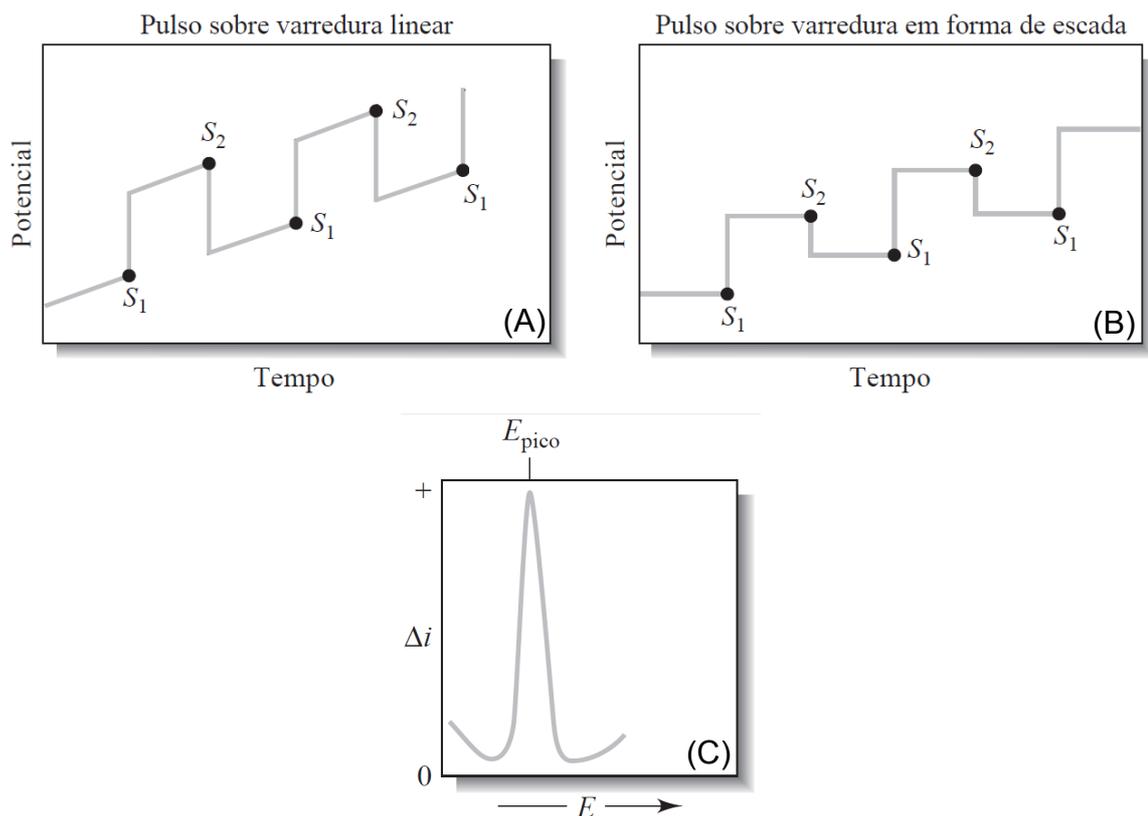


Figura 3 – Sinais de excitação para voltametria de pulso diferencial em (A) instrumentos analógicos e em (B) instrumentos digitais. (C) Voltamograma obtido por pulso diferencial, onde $\Delta i = i_{S_2} - i_{S_1}$. Adaptado de Holler e colaboradores [12].

A voltametria de onda quadrada tem por característica a alta velocidade nas análises, além de elevada sensibilidade (comparável com a voltametria de pulso diferencial). Neste tipo de voltametria, uma rampa de potencial na forma de escada é

sobreposta por uma sequência de pulsos duplos simétricos, onde um pulso é realizado no sentido direto (1) e outro no sentido reverso (2), com a medida da corrente ao final de cada pulso (Figura 4A). Como a amplitude dos pulsos é elevada, no caso de uma reação reversível, o pulso reverso causa a reação inversa do produto formado durante o pulso direto. A corrente resultante (Δi) em voltametria de onda quadrada é obtida pela diferença entre a medida de corrente do pulso direto (i_1) e do pulso reverso (i_2), a qual é expressa na forma de gráfico corrente/potencial (Figura 4B). Esta diferença de corrente é diretamente proporcional a concentração do analito.

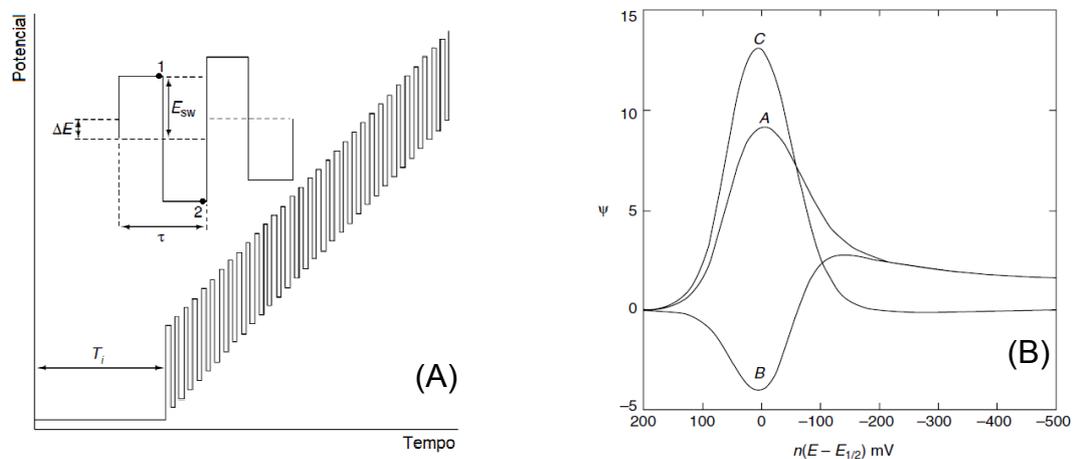


Figura 4 – (A) Forma de aplicação de potencial para voltametria de onda quadrada, onde E_{sw} corresponde à amplitude do pulso, ΔE ao incremento de potencial, T_i ao tempo que precede aplicação de potencial e τ ao tempo total de um pulso direto e reverso. (B) Voltamograma de onda quadrada com corrente direta (curva A), corrente reversa (curva B) e corrente resultante (curva C). Adaptado de Wang [13].

Para diminuir ainda mais os limites de detecção das técnicas voltamétricas, utilizam-se os métodos de redissolução, os quais são realizados em duas etapas. Na primeira, o analito é pré-concentrado na superfície do eletrodo, por um determinado tempo, pela aplicação de um potencial fixo ou simplesmente por uma interação espontânea, aumentando assim a concentração do analito na superfície do eletrodo por fatores de 100 a 1000 vezes, e consequentemente, melhorando a razão sinal/ruído da análise. Após a etapa de pré-concentração, ocorre a etapa de medida, com a aplicação de uma das técnicas voltamétricas (geralmente DPV ou SWV) [14]. Os métodos de redissolução podem ser aplicados de três formas diferentes, dependendo da natureza da amostra [15]:

- **Redissolução anódica:** a pré-concentração é realizada através da redução do analito e a análise (redissolução) é feita através da oxidação do mesmo;
- **Redissolução catódica:** a pré-concentração é realizada através da oxidação do analito e a análise (redissolução) é feita através da redução do mesmo;
- **Redissolução adsortiva:** a pré-concentração do analito é realizada sem aplicação de potencial, apenas por adsorção física. A análise (redissolução) pode ser tanto catódica (redução do analito) quanto anódica (oxidação do analito).

1.2 TRANSDUTORES VOLTAMÉTRICOS

Para a realização de uma medida voltamétrica, a instrumentação básica necessária inclui um computador, um potenciostato e uma célula eletroquímica. O computador tem como função gerenciar todo o sistema de análise, inserindo os parâmetros necessários e coletando a resposta obtida. Já o potenciostato, que é conectado a célula eletroquímica, atua basicamente com dois circuitos: um circuito de polarização, que aplica o potencial na célula eletroquímica juntamente com a forma de perturbação desejada e um circuito de leitura, que monitora a corrente gerada durante o processo redox [1].

Uma célula eletroquímica típica utilizada em medidas voltamétricas é constituída de três eletrodos (trabalho, referência e contra-eletrodo), os quais são imersos em uma solução contendo o analito e um excesso de um eletrólito não reativo (eletrólito de suporte) o qual tem a função de diminuir a resistência da solução, minimizar os efeitos de migração e manter constante a força iônica da solução. O eletrólito de suporte deve ser inerte e não ser facilmente oxidado ou reduzido, minimizando assim a sua contribuição na corrente de fundo dos voltamogramas. Quando a água é o solvente utilizado, emprega-se geralmente como eletrólito de suporte um sal inorgânico (cloreto de potássio, nitrato de potássio, cloreto de amônio ou hidróxido de sódio), um ácido mineral (ácido clorídrico) ou um tampão de pH (acetato, fosfato ou citrato). Já em meios orgânicos, sais quaternários de amônio são frequentemente empregados [16].

Enquanto o eletrodo de trabalho é aquele onde as reações de interesse ocorrem, o eletrodo de referência fornece um potencial estável e reprodutível (independente da composição da amostra), que é comparado com o potencial do

eletrodo de trabalho. Para manter inalterado seu potencial, o eletrodo de referência possui uma composição constante de um par redox, geralmente Ag/AgCl (eletrodo de prata-cloreto de prata) ou Hg/Hg₂Cl₂ (eletrodo de calomelano), ambos em solução de concentração fixa de íons cloreto [17].

O terceiro eletrodo presente na célula eletroquímica é o auxiliar ou contra-eletrodo, que é constituído por um material condutor inerte, tal como platina, ouro ou carbono e tem por objetivo fazer com que a corrente gerada flua entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, evitando assim alterações (como eletrólise) no eletrodo de referência.

O eletrodo de trabalho é o componente que possui um papel fundamental em uma célula eletroquímica, pois é nele que as reações de interesse irão se desenvolver. Assim, o desempenho de um procedimento voltamétrico é fortemente influenciado pelo material que compõe o eletrodo de trabalho, o qual deve apresentar alta razão sinal-ruído e resposta reprodutível. Adicionalmente, outras características importantes incluem: inércia química, inércia eletroquímica numa larga faixa de potencial, baixa corrente residual, ampla janela de potencial, alta condutividade elétrica, resistência mecânica, baixo custo e atóxico [18].

Dentro deste contexto, diversos materiais possuem as características citadas anteriormente, sendo os mais populares os eletrodos a base de mercúrio (gota, filme ou amálgama), carbono (carbono vítreo, fibras de carbono, pasta de carbono, entre outros) ou de metais nobres (ouro e platina). A escolha do material para ser utilizado como eletrodo de trabalho depende em grande parte do intervalo útil de potencial alcançado pelo material em um determinado solvente (Figura 5). A faixa de potencial útil é limitada principalmente pela decomposição do solvente, onde no caso da água, limitações positivas de potencial são provocadas pela oxidação da água para formar oxigênio e limites negativos devem-se a redução da água para formar hidrogênio. Outros fatores limitantes incluem a decomposição do eletrólito de suporte, dissolução do eletrodo, formação de uma camada isolante ou semicondutora na superfície do eletrodo ou ainda envenenamento por contaminação.

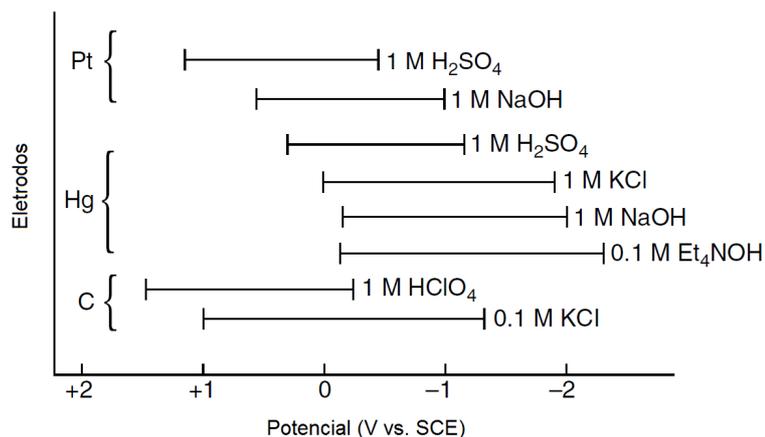


Figura 5 – Intervalo útil de potencial para diferentes materiais de eletrodos de trabalho em diferentes eletrólitos. Adaptado de Wang [13].

O mercúrio tem sido amplamente empregado como eletrodo de trabalho em medidas voltamétricas devido a uma série de vantagens, tais como amplo intervalo catódico de potencial (devido à elevada sobrevoltagem para o hidrogênio), redução de íons metálicos na forma de amálgamas, superfície facilmente renovável e extremamente reprodutível [19]. Foi o primeiro material utilizado como eletrodo de trabalho, quando a polarografia surgiu, em 1922, sendo inicialmente utilizado na forma de um eletrodo gotejante de mercúrio (DME), que consistia de um capilar de vidro com comprimento entre 12-20 cm e diâmetro interno de 30-50 μm , onde o mercúrio era forçado a passar por gravidade graças a um reservatório localizado acima do capilar, formando uma nova gota na extremidade do capilar a cada 2 – 6 s. Posteriormente, desenvolveram-se os eletrodos de mercúrio de gota pendente (HMDE), onde gotas estacionárias de mercúrio são formadas na extremidade de um tubo capilar vertical, deslocadas a partir de um reservatório que se encontra acima do tubo. O uso do mercúrio em medidas voltamétricas tem diminuído por conta do seu limitado intervalo anódico (devido à oxidação do mercúrio) e pela sua toxicidade. Porém, ele ainda é utilizado para a determinação de metais por voltametria de redissolução, geralmente na forma de um eletrodo de filme de mercúrio (MFE), onde uma fina camada de mercúrio (10-100 μm) recobre um material condutor inerte ou ainda na forma de eletrodos de amálgama de mercúrio [20].

Entre os eletrodos metálicos, platina, ouro e prata são metais mais utilizados em medidas voltamétricas. Eles têm como principais vantagens a alta cinética de transferência de elétrons e um amplo intervalo anódico de potencial e como desvantagens um baixo limite catódico e alta corrente de fundo (devido à formação

de óxidos em sua superfície ou pela adsorção de hidrogênio). Tais problemas são minimizados em meios não aquosos, onde os eletrodos metálicos são amplamente utilizados. Já em meios aquosos, são geralmente utilizados na determinação de metais ou como substrato para deposição de filmes poliméricos. Outros metais como cobre e níquel são empregados como eletrodos de trabalho em aplicações específicas, tais como determinações de aminoácidos, carboidratos, cianetos ou compostos de enxofre [21].

Eletrodos a base de carbono estão atualmente entre os mais utilizados em análises voltamétricas. Entre as características que tornaram estes eletrodos tão populares estão à ampla faixa útil de potencial, baixa corrente de fundo, baixo custo, inércia química e possibilidade de construção em diversos tamanhos e formatos. Comparativamente com os eletrodos metálicos, os eletrodos a base de carbono apresentam menor cinética de transferência eletrônica, sendo que ela varia muito entre as formas de carbono, pois mesmo considerando que todos os materiais utilizados na construção de eletrodos de carbono possuam em sua estrutura básica anéis aromáticos de seis membros e ligações sp^2 , eles diferem na densidade relativa dos planos *basal* e *edge* presentes em suas superfícies. Como o plano *edge* é mais reativo que o plano *basal*, materiais com uma maior quantidade de planos *edge* terão uma melhor transferência eletrônica e capacidade de adsorção [13]. Além das diferenças na microestrutura superficial, outros fatores que afetam a reatividade dos eletrodos de carbono incluem a presença de grupos funcionais ou de espécies interferentes. Os eletrodos a base de carbono mais utilizados incluem os eletrodos impressos, carbono vítreo, pasta de carbono, fibra de carbono, diamante dopado com boro e filme de carbono.

1.3 ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

Um eletrodo quimicamente modificado (EQM) é definido como um eletrodo com espécies quimicamente ativas imobilizadas em sua superfície. O principal objetivo em se modificar um eletrodo é pré-estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo-solução, gerando uma nova superfície que possua as propriedades do modificador, entre elas uma diminuição da energia de ativação em

um processo redox, aumento na transferência eletrônica, acumulação preferencial e/ou permeação seletiva através de membrana. Para a determinação de uma espécie que possua afinidade pelo agente modificador, isto reflete em uma maior sensibilidade, seletividade e estabilidade entre o analito e o eletrodo modificado [22].

Um EQM consiste basicamente de duas partes: eletrodo base e modificador químico. O eletrodo base deve apresentar propriedades eletroquímicas adequadas e superfície capaz de receber o método de modificação selecionado, o qual é determinado pelas características analíticas desejadas ao EQM. Destacam-se os seguintes métodos de modificação de eletrodos [23-25]:

- **Adsorção:** baseia-se nas propriedades físicas de interação para fixar o modificador a superfície do eletrodo base. Este método consiste na dissolução do agente modificador em um solvente apropriado e na posterior imersão do eletrodo nesta solução, ou alternativamente, pode ser depositado um pequeno volume da solução do agente modificador na superfície do eletrodo, com posterior evaporação do solvente. Devido à simplicidade e eficiência, este método é bastante empregado na construção de EQMs, porém, apresenta algumas desvantagens, como a formação de apenas uma monocamada do modificador na superfície do eletrodo e dessorção do modificador para o meio durante sua utilização, resultando em perda de reprodutibilidade e diminuição da vida útil do EQM.

- **Ligação covalente:** neste caso, o modificador é ligado covalentemente à superfície do eletrodo. São empregadas reações de silanização, onde óxidos presentes na superfície do eletrodo ligam-se a organosilanos, que irão atuar como uma espécie de ponte para fixar posteriormente a molécula que possua o grupo funcional de interesse. Eletrodos a base de carbono também podem ser modificados por ligações covalente, visto que algumas formas de carbono apresentam grupos funcionais (ácidos carboxílicos, alcoóis, anidridos e cetonas) que podem ser utilizados para reagir com aminas, cloreto de tionila, organosilanos entre outros. O método de modificação por ligação covalente é bastante estável em relação aos demais métodos, contudo são demorados, difíceis de executar e geram apenas uma monocamada do modificador.

- **Filmes poliméricos:** neste método de modificação, a superfície do eletrodo é recoberta com filmes poliméricos condutores, trocadores ou permeáveis ao eletrólito de suporte e à espécie de interesse. A cobertura polimérica pode ser obtida a partir de soluções de polímeros pré-formados ou através de polimerização *in situ* a

partir de unidades monoméricas, com a formação de multicamadas do modificador. Dependendo da propriedade de interesse, os filmes poliméricos são classificados como condutores (aumento da velocidade de transferência de elétrons), trocadores-iônicos (componente redox ativo), não-condutores (prevenção contra impurezas e interferentes, além da imobilização de espécies ativas, tais como biocomponentes e mediadores) e membranas compostas (combinação efetiva com mais de um filme). Alguns exemplos de filmes poliméricos incluem poli(vinilferroceno), Nafion, poli(estirenosulfonato), poli(4-vinilpiridina), polipirrol, politiofeno e polianilina.

- **Materiais compósitos:** são obtidos pela simples mistura do agente modificador com o substrato do eletrodo ou alternativamente, pela mistura do material à base de carbono com uma solução do agente modificador, seguido das etapas de interação dos materiais, evaporação do solvente e construção do eletrodo com o carbono já recoberto pelo modificador. Este método de modificação pode ser utilizado em eletrodos de pasta de carbono, grafite-epóxi e eletrodos impressos.

Para uma determinada análise voltamétrica, o emprego de um EQM melhora a sensibilidade, seletividade, estabilidade, reprodutibilidade e aplicabilidade da técnica quando comparado com um eletrodo base sem modificação. Esta melhora no desempenho do eletrodo é alcançada por meio de um ou mais dos seguintes fenômenos [26]:

- **Pré-concentração do analito:** ocorre devido a fenômenos de complexação, adsorção, troca iônica ou ligação covalente entre a espécie de interesse e o modificador presente na superfície do eletrodo.

- **Eletrocatalise:** consiste na redução da energia de ativação de transferência de elétrons numa célula eletroquímica, onde o modificador presente na superfície do eletrodo irá melhorar a troca de elétrons no sistema, fazendo com que o sobrepotencial de ativação seja menor. Esta redução no sobrepotencial aumenta a seletividade das medidas, pois diminui a possibilidade de alcançar o potencial necessário para a eletrólise de espécies interferentes.

- **Minimização de interferentes:** torna-se possível graças à aplicação de membranas poliméricas que impedem as espécies interferentes, com base na carga ou no tamanho, de chegar à superfície do eletrodo, e ao mesmo tempo permitem a passagem do analito. Outra maneira de excluir interferentes se baseia nas interações eletrostáticas, com o emprego de monocamadas auto-arranjadas com compostos biológicos ativos ou com características hidrofóbicas ou hidrofílicas.

1.4 ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO

Um dos materiais compósitos mais utilizados como eletrodo de trabalho é a pasta de carbono, a qual é obtida pela mistura de alguma forma condutora de carbono (em geral grafite) e um aglutinante imiscível em água (óleo mineral). Entre as principais vantagens do eletrodo de pasta de carbono estão o preparo simples, a possibilidade de construção de eletrodos nos mais variados suportes, além de uma rápida e fácil renovação da superfície [27-29]. Outras propriedades importantes incluem a superfície rugosa, a baixa corrente residual, uma maior superfície ativa e uma grande facilidade em ser modificado [30].

Entre os materiais que compõe o eletrodo de pasta de carbono, o material condutor é o componente que confere as principais funções ao eletrodo em uma medida eletroquímica, visto que variando a sua quantidade na pasta, altera-se a transferência eletrônica no eletrodo. As principais características que este material deve ter incluem: partículas com tamanho micrométrico e com distribuição uniforme, alta pureza química e baixa capacidade de adsorção [31]. O material condutor mais utilizado é o grafite em pó, o qual possui um tamanho entre 5 – 20 μm e responde por 80 a 90% dos estudos envolvendo eletrodos de pasta de carbono. Outras formas de carbono empregadas incluem carvão, negro de fumo de acetileno, carbono vítreo em pó, diamante pulverizado, carbono poroso, microesferas de carbono, fulerenos e nanotubos de carbono [32].

O outro componente da pasta de carbono é o aglutinante, o qual tem a função de unir as partículas individuais de grafite e deve apresentar algumas características, tais como alta viscosidade, baixa volatilidade, insolubilidade em soluções aquosas, além de ser inerte quimicamente e não ter eletroatividade. Em torno de 70% dos eletrodos de pasta de carbono estudados utilizaram óleos minerais (Nujol ou Uvasol) como aglutinante. Outras possibilidades incluem hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, óleos e graxas de silicone, ésteres orgânicos, líquidos iônicos, fenantreno e parafinas [33].

Para melhorar as propriedades existentes nos eletrodos de pasta de carbono ou adicionar alguma característica específica, tornou-se comum a modificação destes eletrodos. Os materiais utilizados como modificadores abrangem uma ampla gama de possibilidades, sendo que os mais relevantes podem ser agrupados em [34]:

- **Modificadores químicos:** incluem os agentes complexantes, reagentes com efeitos catalíticos, trocadores iônicos, surfactantes, ácidos húmicos, argilominerais, sílicas e sólidos mesoestruturados.

- **Modificadores biológicos:** geralmente baseiam-se em enzimas ou tecidos contendo enzimas (glicose oxidase, tirosinase, polifenol oxidase, *horseradish* peroxidase, álcool desidrogenase, lactato-oxidase e L/D-aminoácido oxidase).

- **Mediadores de processos biológicos:** ftalocianinas, ferroceno e derivados, Me^N-porfirinas (Me^N podendo ser Fe³⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, Cu²⁺ ou Zn²⁺), bipyridinas, derivados de fenantrolina, quinonas e benzoquinonas.

- **Substratos de origem natural:** plantas e tecidos de plantas, frutas e vegetais, cogumelos, bactérias, vírus e macromoléculas naturais.

- **Materiais desenvolvidos com tecnologias recentes:** novas formas de carbono, materiais e compósitos nanoparticulados, fios/nanofios moleculares, materiais híbridos orgânico/inorgânico e materiais preparados pela técnica sol-gel.

- **Recobrimento com metais:** inicialmente foi utilizado o mercúrio na forma de filme ou óxido (devido a suas vantagens eletroquímicas), e mais recentemente ouro na forma de filme, além do antimônio e bismuto nas formas de filme, óxidos ou pó. Dentre os novos metais utilizados em modificações, o bismuto tem se destacado como uma promissora alternativa a toxicidade do mercúrio.

1.5 BISMUTO

O bismuto é um metal quebradiço, de coloração levemente rósea, com baixo ponto de fusão (271,4 °C) e que reage com o oxigênio apenas em temperaturas elevadas. Exibe principalmente dois estados de oxidação, +3 e +5, sendo o primeiro mais comum. É o elemento mais diamagnético entre todos os metais, com baixa condutividade térmica e elétrica, além de ser atóxico (o único entre os metais pesados) [35]. Devido a estas características, é empregado na obtenção de produtos químicos, medicamentos, ligas de baixo ponto de fusão, produtos eletrônicos, cerâmicas, cosméticos, armamentos, fusíveis, suporte para lentes ópticas, revestimento de tanques de combustíveis e como catalisador na produção de fibras [36, 37].

Na eletroquímica, o bismuto começou a ser aplicado como modificador de eletrodos em análises voltamétricas a partir de 2000, em substituição aos eletrodos de mercúrio, os mais utilizados desde o surgimento da polarografia em 1922, e que enfrentavam crescentes restrições devido a sua toxicidade e dificuldade na manipulação e na eliminação do metal e suas amálgamas. O primeiro trabalho envolvendo eletrodo modificados com bismuto foi desenvolvido por Wang e colaboradores [38], onde filmes de bismuto foram depositados sobre a superfície de uma fibra de carbono e de um eletrodo de carbono vítreo, os quais foram utilizados para a determinação de Pb(II), Cd(II) e Zn(II), sendo que os resultados obtidos pelos eletrodos contendo filmes de bismuto foram comparáveis aos resultados obtidos empregando-se um eletrodo de mercúrio.

As principais propriedades analíticas dos eletrodos modificados com bismuto em análises voltamétricas incluem picos bem definidos, sem distorções, altamente reprodutíveis, com excelente resolução entre eles, amplo intervalo útil de potencial e alta razão sinal-ruído (comparável com os obtidos pelos eletrodos de mercúrio) [39]. Tais propriedades são resultado da característica que o bismuto tem de formar ligas com diversos metais pesados, assim como ocorre nos eletrodos de mercúrio, com a formação de amálgamas. A lista das características atraentes do bismuto pode ser completada com sua baixa toxicidade, pequena interferência do oxigênio dissolvido, fácil preparação, excelente estabilidade mecânica e versatilidade no acoplamento com substratos inertes [40].

Graças as propriedades mencionadas no parágrafo anterior, os eletrodos de bismuto (BiEs) têm sido estudados por diversas técnicas (Figura 6). Entre as técnicas eletroquímicas, a voltametria de redissolução apresenta um amplo destaque, visto que concentra a maioria dos trabalhos realizados com este eletrodo (53%). Com relação às outras técnicas instrumentais, a caracterização dos BiEs por técnicas microscópicas apresentam um número significativo de trabalhos, devido ao crescente interesse de pesquisas com este tipo de eletrodo [41, 42].

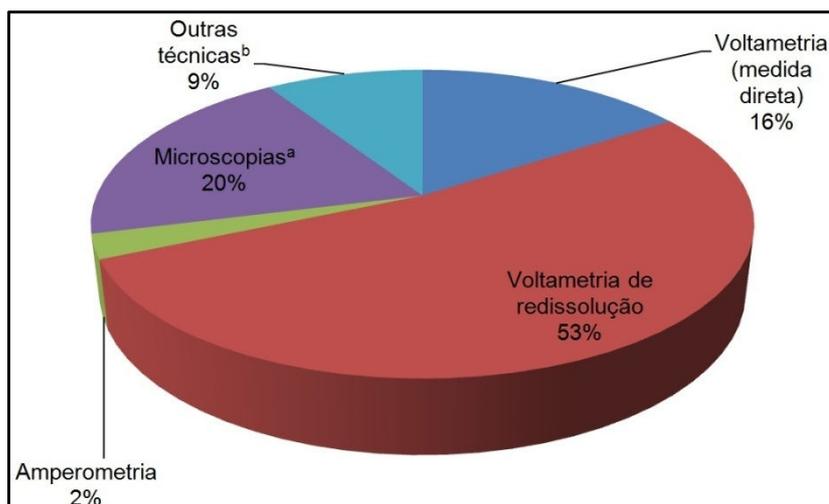


Figura 6 – Emprego dos BiEs em técnicas eletroquímicas e outras técnicas instrumentais. Adaptado de Svancara e colaboradores [43].

^a : incluem Microscopia óptica, Microscopia de varredura, Microscopia eletroquímica de varredura, Microscopia de força atômica e Microscopia eletrônica de transmissão.

^b : abrange a Coulometria, Cronoamperometria, Espectroscopia de impedância elétrica, Espectroeletrólítica, Difração de raios-X e Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X.

Os BiEs são empregados principalmente para a determinação de espécies inorgânicas, que representam em torno de 85% dos trabalhos, e com os quais já foram possíveis determinar ou pelo menos estudar 25 elementos (Figura 7). Os metais pesados possuem interesse especial devido a seus danos à saúde e por isso é a classe mais estudada pelos BiEs, com destaque para o Pb(II) e Cd(II), que possuem uma grande quantidade de estudos relacionados a eles, visto que geralmente são utilizados como analitos no desenvolvimento de novos eletrodos de bismuto, por possuírem comportamento eletroquímico bem conhecido [43]. Outro metal frequentemente estudado é o Zn(II), o qual possui um potencial redox bem negativo e seus processos ocorrem próximo da evolução de hidrogênio e que em muitos casos é determinado simultaneamente com o Pb(II) e Cd(II). Outros elementos determinados com BiEs e que possuem vários trabalhos publicados incluem Co(II), Ni(II), Tl(II), Cu(II), Fe(III) e Cr(III/VI).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn		Fl		Lv		
		*	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
		**	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

Figura 7 – Elementos (sobreados) ou seus compostos analisados utilizando BiEs. Adaptado de Svancara e colaboradores [43].

Embora a maioria das pesquisas envolvendo BiEs tenha por objetivo a determinação de espécies inorgânicas, compostos orgânicos também tem sido estudados [44], os quais podem ser divididos em quatro áreas principais:

- (i) investigações fundamentais de compostos orgânicos, tais como nitrofenóis;
- (ii) determinações de substâncias farmacêuticas incluindo aminosalicilato, daunomicina, tetraciclina e diclofenaco;
- (iii) determinações de pesticidas;
- (iv) determinações de compostos de relevância biológica.

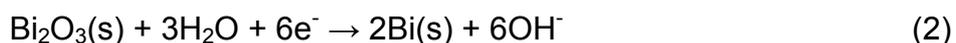
Tendo em vista a grande quantidade de espécies inorgânicas e orgânicas determinadas com os BiEs, este eletrodo foi aplicado com sucesso para a análise de um grande número de amostras “reais” das mais variadas áreas. Desta forma, as análises com BiEs podem ser agrupadas nas seguintes áreas [45]:

- Ambiental: sistemas naturais de água (águas de rios, lagos e subterrâneas), amostras marinhas (incluindo água do mar), solo, águas residuais, fertilizantes e extratos vegetais.
- Gêneros alimentícios: água (potável ou mineral), bebidas (vinho, suco, etc), vegetais (batata, milho, alho, alface, etc), carnes (salsicha, atum, sardinha) e enlatados (molho de tomate).
- Médica e farmacêutica: sangue, cabelo, urina, formulações farmacêuticas e outras amostras médicas (fluídos do pâncreas, olhos e cérebro).
- Áreas diversas: industrial, mineração e química.

Para um desempenho satisfatório dos BiEs, o método de modificação do substrato com bismuto exerce um papel fundamental. Um dos métodos, denominado de modificação *ex situ* envolve a eletrodeposição prévia de um filme de bismuto em uma solução separada do meio de leitura que contém o analito. Devido a esta característica, a modificação *ex situ* apresenta uma grande versatilidade, pois o processo de eletrodeposição de bismuto pode ser controlado de forma independente através da variação das condições químicas e instrumentais, tais como concentração de bismuto, meio utilizado, tempo e potencial aplicado. Porém, como a etapa de eletrodeposição é feita em uma solução de bismuto separada, este método de modificação apresenta como desvantagem um tempo adicional durante a realização de uma medida [46].

Em outro método de modificação, chamado de *in situ*, os íons Bi(III) (geralmente com concentração 10 vezes maior que o analito) são adicionados diretamente na solução que contém a amostra e o filme de bismuto é eletrodepositado sobre a superfície do eletrodo durante a análise. Neste método de modificação, as condições instrumentais para a eletrodeposição do filme de bismuto são aquelas utilizadas para a análise da espécie de interesse. A modificação *in situ* simplifica o procedimento experimental e diminui o tempo gasto em uma análise, porém limita a faixa de pH que pode ser utilizada na solução que contém a amostra, pois os íons Bi(III) são facilmente hidrolisados em meios neutros ou alcalinos [47].

Em um terceiro método de modificação, o qual é utilizado em eletrodos de pasta de carbono, precursores de bismuto (geralmente Bi₂O₃) são incorporados ao eletrodo através da mistura com a pasta de carbono [48]. Em seguida, o óxido de bismuto presente no eletrodo é reduzido, formando um filme de bismuto metálico na superfície do eletrodo, de acordo com a reação:



Este método apresenta como vantagem a facilidade na modificação do eletrodo base, visto que proporciona a formação de um filme de bismuto *in situ* sem a utilização de sais de Bi(III) em solução. No entanto, BiEs modificados com este método apresentam alguns problemas de linearidade durante a determinação de íons metálicos.

Recentemente, novas formas de modificação têm sido propostas, as quais se baseiam na utilização de bismuto na escala nanométrica, visando aliar as características eletroquímicas do bismuto com as vantagens inerentes aos nanomateriais, tais como melhora no transporte de massa, maior área superficial e melhor razão sinal-ruído [49, 50]. Geralmente, a modificação envolve a síntese química ou física de nanomateriais de bismuto (partículas, pó ou óxido), seguido pela incorporação (normalmente por adsorção) na superfície do eletrodo [51-53]. Outra forma de modificação utilizada ocorre com a adição de algum material a base de bismuto na superfície do eletrodo ou na pasta de carbono, com a posterior redução e formação de nanopartículas de bismuto metálico [54, 55]. O inconveniente em se utilizar nanomateriais de bismuto como modificador está na etapa de obtenção dos mesmos, pois requerem sínteses complicadas e/ou demoradas, instrumentação complexa ou longos tempos de redução.

Uma forma simples e rápida de obter nanomateriais de bismuto na superfície de um eletrodo está na utilização de materiais que contenham grupos funcionais em sua superfície, os quais quando presentes no eletrodo na forma de modificadores, atuam como espécies capazes de ancorar os íons Bi(III), sendo que controlando o tempo de incorporação e a concentração de íons Bi(III) presente em solução, obtém-se depósitos de bismuto em escala nanométrica. Entre os materiais que naturalmente possuem grupos funcionais e que pode ser facilmente obtido está o biochar.

1.6 BIOCHAR

O biochar tem sua origem ligada as *Terras Pretas de Índios* localizadas na região da Amazônia, as quais foram criadas devido à atividade humana do período pré-colombiano que resultou no acúmulo de resíduos vegetais e animais carbonizados sobre o solo, aumentando a sua fertilidade [56]. Esta característica levou diversos pesquisadores a estudar e desenvolver um material que possuísse características semelhantes às verificadas para as Terras Pretas de Índio, sendo que o material resultante foi denominado de biochar. O termo biochar em si é a fusão das palavras biomassa e carvão (*biomass e charcoal*).

Biochar é um termo científico recente, o qual é definido por Lehmann e Joseph (2009) [57] como “um produto rico em carbono quando a biomassa tal como madeira, esterco ou folhas é aquecida em um recipiente fechado com pouca ou nenhuma disponibilidade de ar”. Shackley e colaboradores (2012) [58] apresentam uma definição mais ampla para o biochar como “um sólido carbonáceo poroso produzido pela conversão termoquímica de materiais orgânicos em uma atmosfera livre de oxigênio e que tem propriedades físico-químicas adequadas para o armazenamento seguro e de longo prazo de carbono no ambiente”. Finalmente, o *International Biochar Initiative* (IBI) [59] padronizou sua definição como “um material sólido obtido por conversão termoquímica da biomassa em um ambiente limitado em oxigênio”.

O biochar pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, tais como resíduos de culturas agrícolas, restos de madeiras, resíduos sólidos urbanos e industriais e estercos de animais [60]. O processo de produção do biochar é feito por pirólise (lenta, moderada ou rápida) ou gaseificação, sendo que os produtos obtidos da conversão da biomassa constituem de uma fase líquida (bio-óleo), uma fase sólida (biochar) e uma fase gasosa (gás de síntese – H₂, CO e CO₂). A diferença entre gaseificação e os tipos de pirólise tem por base o produto final obtido, que dependendo do processo pode ser majoritariamente bio-óleo, biochar ou gás de síntese. Assim, os processos de produção de biochar caracterizam-se por diferentes configurações dos parâmetros envolvidos, tais como temperatura, taxa de aquecimento e tempo de residência, além do rendimento de cada fração do produto final obtido, como descrito na Tabela 1:

Tabela 1 – Condições de operação e produtos obtidos pelos processos de pirólise e gaseificação [61].

Processo	Temperatura (°C)	Tempo de residência	Produtos		
			Líquido (bio-óleo) (%)	Sólido (biochar) (%)	Gás (gás de síntese) (%)
Pirólise rápida	300 – 1000	Segundos	75	12	13
Pirólise moderada	~500	Segundos – minutos	50	25	25
Pirólise lenta	100-1000	Minutos – horas	30	35	35
Gaseificação	>800	Segundos – minutos	5	10	85

Durante a produção do biochar, os constituintes principais da biomassa (celulose, hemicelulose e lignina) são convertidos em carbono amorfo e/ou folhas de grafeno poliaromáticas. Adicionalmente, aumenta-se a porosidade da superfície, além da formação de diversos grupos funcionais, tais como OH, NH₂, OR, O(C=O)R, (C=O)OH, (C=O)O, NO₂. O biochar caracteriza-se também pela presença de alguns compostos inorgânicos [57].

A quantidade de biochar obtido durante o processo de pirólise ou gaseificação, além das suas propriedades químicas e físicas dependem do tipo de matéria-prima, da taxa de aquecimento, da temperatura utilizada e do tempo de residência. Altas porções de biochar são obtidas com matérias-primas que possuam elevadas concentrações de espécies inorgânicas, pois estas espécies protegem a biomassa contra a perda de material volátil devido à alteração nas energias de dissociação [62]. Altos rendimentos de biochar também são alcançados com matérias-primas que têm em sua composição uma alta concentração de lignina ou em processos que empregam baixas taxas de aquecimento.

A composição do biochar é fortemente influenciada pela temperatura utilizada durante o processo de produção, pois à medida que a temperatura é aumentada, aumenta-se também a concentração de carbono (devido a sua grafitização na forma de camadas organizadas) e diminui-se a concentração de hidrogênio e oxigênio (devido a desidratação e desoxigenação), resultando em uma menor quantidade de grupos funcionais presentes no biochar. O aumento da temperatura também altera a área superficial do biochar, tornado-a maior, devido a um aumento na porosidade do material, a qual é atribuída à destruição dos grupamentos éster e alquil alifáticos, com a consequente exposição do núcleo aromático de lignina [63].

O biochar é utilizado para diversos fins, principalmente em aplicações relacionadas ao solo, onde está associado a uma melhora na fertilidade e a produtividade agrícola, graças a fatores como aumento da troca catiônica, retenção de nutrientes e de água, controle da acidez, e favorecimento do desenvolvimento de microrganismos [64-66]. É aplicado também como fonte de energia em processos de conversão, no sequestro de carbono (devido a sua elevada estabilidade) e como material sorvente para a remoção de contaminantes orgânicos e inorgânicos no solo e na água [67, 68].

Dentre as características do biochar, uma tem sido largamente explorada nos últimos anos é a sua alta capacidade de sorção de espécies orgânicas e

inorgânicas, visto que o biochar apresenta desempenho semelhante a outros materiais amplamente utilizados para este fim, tal como o carvão ativado, com a vantagem do biochar por possuir um processo de fabricação simples e de baixo custo.

Com relação aos contaminantes orgânicos, o biochar é utilizado em estudos envolvendo a remoção de pesticidas, herbicidas, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos, corantes e antibióticos. A alta capacidade de sorção de contaminantes orgânicos pelo biochar ocorre devido a sua alta área superficial, microporosidade e pela presença de grupos funcionais. Os mecanismos propostos para a interação entre o biochar e os compostos orgânicos são ilustrados na Figura 8:

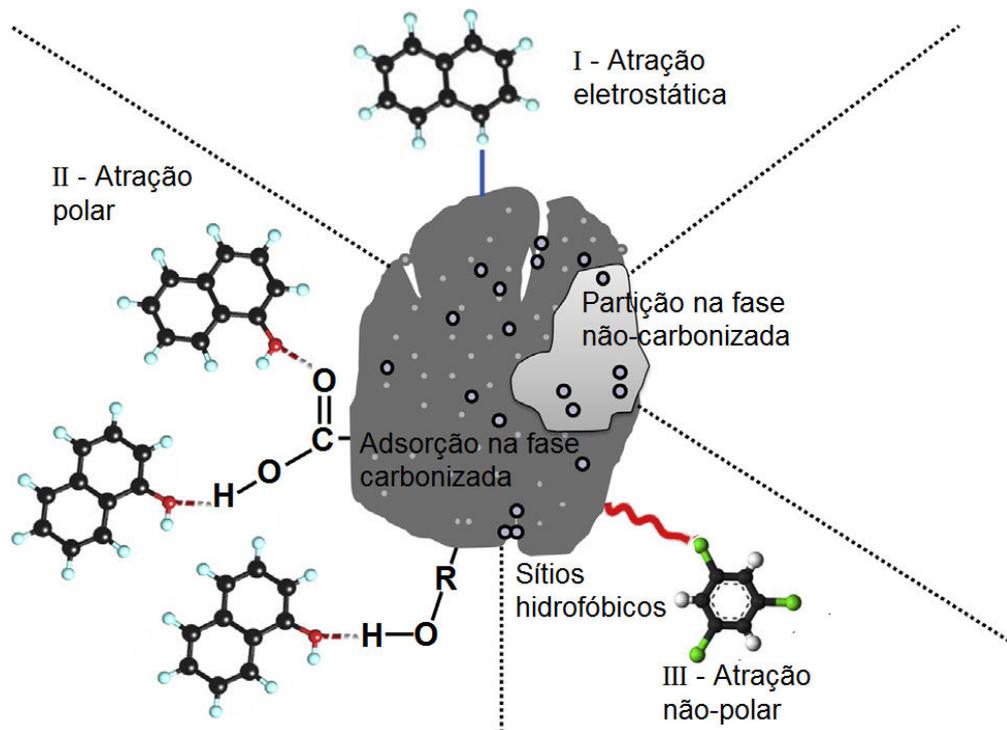


Figura 8 – Mecanismos de interação do biochar com compostos orgânicos. Adaptado de Ahmad e colaboradores [61].

Tais mecanismos foram propostos após a observação de diversos estudos entre biochar e espécies orgânicas [69-74], os quais envolvem basicamente os seguintes fenômenos:

- **Partição ou adsorção:** processo físico de interação entre a superfície microporosa do biochar e os compostos orgânicos não-iônicos, com a subsequente difusão para as frações não-carbonizadas e carbonizadas do biochar.

- **Atração não-polar:** interações entre o biochar e compostos orgânicos não-polares. Em geral, esta atração ocorre no biochar produzido em altas temperaturas (>500°C), quando sua superfície se torna menos polar e mais aromática devido a perda de O e H dos grupos funcionais. Desta forma, os compostos orgânicos não-polares podem acessar os sítios hidrofóbicos do biochar e ligar-se a eles.

- **Atração polar:** interação entre o biochar e compostos orgânicos polares. Em geral, esta atração ocorre para o biochar produzido em baixas temperaturas (<500°C), quando a concentração de grupos funcionais contendo O e H é grande, o que torna polar a superfície do biochar, e permite que compostos polares se liguem a estes grupos funcionais.

- **Atração/repulsão eletrostática:** interação entre a superfície do biochar, a qual geralmente é negativamente carregada, e compostos orgânicos positivamente carregados. Outra possibilidade de interação baseia-se na repulsão eletrostática entre compostos orgânicos negativamente carregados e o biochar, através de ligações H.

O biochar também é utilizado para a remoção de contaminantes inorgânicos originados principalmente de fontes antropogênicas tais como mineração, fundição, fertilizantes, pesticidas, gasolina, fabricação de baterias, esgoto, águas residuárias, etc. Os principais elementos estudados são Pb(II), Cu(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Hg(II), Cr(III/VI), As(III) e Tl(III) [75-80] presentes em solo e água. Assim como acontece para contaminantes orgânicos, a alta capacidade de sorção de contaminantes inorgânicos pelo biochar também ocorre devido a sua alta área superficial, microporosidade e pela grande presença de grupos funcionais. Desta forma, os mecanismos propostos para a interação entre o biochar e os compostos inorgânicos são ilustrados na Figura 9:

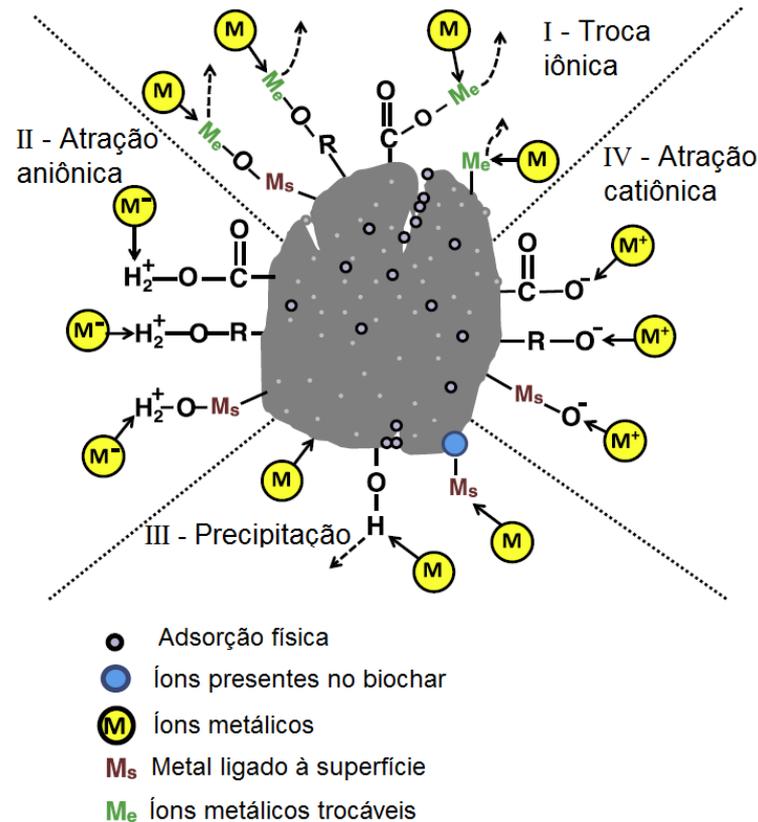


Figura 9 - Mecanismos de interação do biochar com compostos inorgânicos. Adaptado de Ahmad e colaboradores [61].

Entre os fenômenos envolvidos na interação do biochar com os contaminantes metálicos, os principais são:

- **Precipitação:** ocorre pela adsorção física dos metais na superfície do biochar, a qual contém uma grande quantidade de microporos, pela complexação com a matéria orgânica ou com os óxidos minerais presentes no biochar.

- **Atração catiônica:** complexação dos cátions metálicos com os grupos funcionais negativamente carregados, geralmente hidroxilas e carboxilas desprotonadas.

- **Atração aniônica:** complexação dos ânions metálicos com os grupos funcionais positivamente carregados, geralmente hidroxilas e carboxilas protonadas.

- **Troca iônica:** liberação dos metais que naturalmente estão ligados aos grupos funcionais ou óxidos minerais do biochar, com posterior interação destes grupos funcionais e óxidos com os íons metálicos contaminantes.

Entre os contaminantes inorgânicos, o chumbo é um dos metais com o maior número de estudos relacionados à sua remoção do solo e da água através do biochar. Uma alta capacidade de sorção de Pb(II) foi constatada em diversos

trabalhos [81, 82], os quais empregaram biochar produzido das mais diversas matérias-primas (resíduos de culturas agrícolas, restos de madeiras, resíduos sólidos urbanos e industriais e esterco de animais), indicando assim a alta potencialidade que o biochar tem em ser utilizado como um material sorvente de baixo custo para estudos envolvendo íons chumbo.

Esta capacidade de sorção pode ser explorada em análises eletroquímicas, utilizando o biochar como agente modificador para eletrodos de pasta de carbono. Tal estratégia foi empregada no trabalho pioneiro desenvolvido por Suguihiro e colaboradores [83], onde foram determinados íons chumbo e cádmio com um eletrodo de pasta de carbono modificado com biochar, alcançando um limite de detecção de $9,8 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ para Pb(II) e de $6,9 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ para Cd(II).

1.7 CHUMBO

O chumbo é o metal pesado mais abundante da crosta terrestre, raramente encontrado na natureza como elemento puro, estando presente geralmente como Pb(II) em depósitos de diferentes origens. Nestas fontes, o chumbo apresenta-se combinado com outros elementos, tais como enxofre e oxigênio para formar uma grande variedade de minerais, os quais apresentam uma vasta gama de composições, inclusive com alguns elementos incorporados, tais como zinco, cobre, arsênio, estanho, antimônio, prata, ouro e bismuto [84].

Foi um dos primeiros metais a serem trabalhados pelo homem, desde 3500 a. C. Nas antigas civilizações foi utilizado em utensílios de cozinha, bandejas, artigos decorativos e até em tubulações de água [85]. Já no século XX, sofreu várias restrições devido a sua alta toxicidade, porém, ainda é utilizado em uma série de aplicações, graças a algumas propriedades interessantes tais como alta densidade, resistência a corrosão, maleabilidade, ductibilidade, baixo ponto de fusão, além de condutividade elétrica e térmica [86].

Atualmente, a principal aplicação do chumbo está na fabricação de baterias chumbo-ácido, a qual responde por 71% do consumo mundial deste metal. Outras aplicações incluem revestimento de cabos, blindagem contra radiação de raios-X e nuclear, ligas metálicas, soldas, munições, combustíveis e para fins de construção (na forma de chapas e tubos). Compostos contendo chumbo estão presentes em

aditivos de PVC, pigmentos e outros aditivos para tintas, vidros, esmaltes e cerâmicas [87].

Embora o chumbo seja extremamente útil, visto a grande quantidade de aplicações ainda existentes, ele é extremamente perigoso à saúde humana, visto a grande quantidade de disfunções fisiológicas, bioquímicas e comportamentais provocadas por este metal. O chumbo entra no corpo humano por ingestão, inalação ou através da pele e é absorvido pelo organismo principalmente pelo trato gastrointestinal. Em seguida, o chumbo entra na corrente sanguínea onde se liga às células vermelhas do sangue ou é acumulado em alguns órgãos (rim, fígado, coração e cérebro) e tecidos moles do organismo, chegando posteriormente nos ossos, onde é incorporado no lugar do cálcio [88]. Em grávidas, o chumbo é especialmente perigoso, visto que ele chega até o feto através da placenta ou pela corrente sanguínea [89].

Em geral, o chumbo é excretado pelo corpo muito lentamente, apresentando uma meia-vida biológica estimada em 10 anos, o que facilita seu acúmulo no organismo e causa uma série de problemas de saúde, com manifestações agudas e crônicas, tais como [90]:

- Agudas: afetam os sistemas gastrointestinal (sede, gosto metálico, náuseas, vômitos, cólicas e diarreia), nervoso (parestesia, dor muscular, fadiga, convulsões e perda da consciência), cardiovascular (hipertensão e insuficiência cardíaca) e renal (oligúria).

- Crônicas: causa a doença denominada saturnismo, a qual gera danos nos rins, nefrite intersticial, anemia, hiperexcitabilidade, confusão mental, convulsões, edema cerebral, coma, neuropatia periférica, linha de Burton, encefalopatia, além de recém nascidos com pouco peso e com dificuldade de aprendizagem.

As crianças são mais vulneráveis à exposição ao chumbo que os adultos, devido a diferenças comportamentais e a uma maior taxa de absorção e retenção intestinal. Por isso, é relatado que o chumbo tem sido prejudicial para as crianças em níveis sanguíneos muito baixos, o que pode ser observado na Tabela 2, a qual apresenta as concentrações de chumbo no sangue em crianças e adultos e seus efeitos tóxicos:

Tabela 2 – Concentrações de chumbo no sangue e seus efeitos tóxicos em diferentes órgãos em crianças e adultos [90].

EFEITOS TÓXICOS DO CHUMBO EM ADULTOS	
Efeitos tóxicos	Nível de Pb no sangue (em $\mu\text{g L}^{-1}$)
Sistema nervoso: encefalopatia clínica	1000 – 1200
Rim: Atrofia e nefrite intersticial	400 – 1000
Gastrointestinal: cólica	400 – 600
Células do sangue: anemia	500
Sistema nervoso: dificuldade de aprendizagem e do sistema sensorial	400
Coração e vasos sanguíneos: hipertensão	<70
Bioquímica: alterações enzimáticas	30 – 300

EFEITOS TÓXICOS DO CHUMBO EM CRIANÇAS	
Efeitos tóxicos	Nível de Pb no sangue (em $\mu\text{g L}^{-1}$)
Rim: atrofia e nefrite intersticial	800 – 1200
Sistema nervoso: encefalopatia clínica	800 – 1000
Gastrointestinal: cólica	600 – 1000
Células do sangue: anemia	200 – 400
Bioquímica: alterações enzimáticas	<100
Sistema nervoso: dificuldade de aprendizagem e do sistema sensorial	<100

O chumbo contamina o meio ambiente devido às atividades humanas que envolvem este metal, tais como mineração, fundição, refino, fabricação e reciclagem, além dos inúmeros produtos fabricados que contém chumbo em sua composição. Desta forma, ele chega até os seres humanos através da água, do ar, do solo e dos alimentos. A exposição ao chumbo causa 143 mil mortes e 600 mil novos casos de crianças com deficiências intelectuais por ano, além de estar relacionado com 0,6% de todas as doenças registradas no mundo [91].

Tintas que possuem em sua composição chumbo são a principal fonte de exposição aos seres humanos e a maior fonte de intoxicação em crianças. Tintas contendo chumbo são utilizadas na pintura de casas e móveis, em brinquedos, em pinturas decorativas de diversos objetos (incluindo objetos domésticos como pratos, formas, xícaras e copos), em produtos de beleza e em uma infinidade de outros objetos [92, 93]. À medida que a pintura se deteriora em paredes, móveis e outras superfícies, lascas ou minúsculas partículas de tinta se soltam e criam uma poeira

contaminada com chumbo, a qual pode ser inalada involuntariamente. Durante reformas, quando a tinta é lixada ou raspada, cria-se um ambiente extremamente contaminado, o qual inclui também o solo próximo a residência [94, 95]. O risco de contaminação é significativamente maior em crianças, visto seu maior contato com o piso das residências e com o solo próximo as casas, além da alta frequência com que levam suas mãos ou objetos à boca.

Outra importante forma de intoxicação por chumbo envolvendo tintas diz respeito aos recipientes domésticos de cerâmica (pratos, tigelas, xícaras), os quais são recobertos com um esmalte e/ou decorados com tintas, que podem conter em sua composição chumbo [96]. Quando alimentos ácidos, básicos ou líquidos utilizados na preparação de alimentos (tais como vinagre) são manuseados ou estocados nestes recipientes cerâmicos, o chumbo presente nos esmaltes ou nas tintas é liberado e chega até os alimentos, algumas vezes em altas concentrações, alcançando o corpo humano pela ingestão dos alimentos contaminados.

Para a determinação do chumbo liberado de objetos cerâmicos domésticos esmaltados e/ou pintados, poucos trabalhos são encontrados na literatura, onde os quais utilizaram as técnicas espectrométricas e voltamétricas, e se basearam na extração com ácidos fracos (geralmente ácido acético 4% para simular a ação do vinagre), ou com a utilização de alimentos ácidos e básicos.

Sheets [97, 98] desenvolveu alguns estudos para determinar por espectrometria de absorção atômica (AAS), a concentração de chumbo liberado de pratos esmaltados e decorados com tintas que contém em sua composição este metal. Foram avaliadas centenas de amostras, nas quais foram empregados ácido acético 4%, ácido láctico 1% e ácido cítrico 1% como solução extratora, sendo todas as soluções mantidas sobre a superfície das amostras por 24 horas, em temperatura ambiente. Em seguida, as concentrações de chumbo nas soluções extratoras foram determinadas por AAS, sendo que na maioria das amostras a concentração de chumbo excedeu o limite máximo permitido pela agência americana *US Food and Drug Administration* (FDA), que em testes de liberação de chumbo em cerâmicas domésticas é de $3 \mu\text{g mL}^{-1}$. Sheets [99] também avaliou o efeito de alguns alimentos na liberação de chumbo, onde a solução extratora foi substituída por leite e sucos de chucrute, picles e laranja, os quais foram deixados em contato com os objetos cerâmicos por 4 horas. Em seguida, as concentrações de chumbo presente nos alimentos foram determinadas por AAS e constatou-se a presença de chumbo em

todas as amostras, e em algumas delas, com limite superior ao estabelecido pela FDA. Finalmente, Sheets e colaboradores [100] avaliaram o efeito do forno de microondas na liberação de chumbo, através da extração com ácido acético 4% por 2 minutos e ácido cítrico 0,5% por 5 minutos. A determinação ocorreu por AAS e constatou-se que o forno de microondas aumenta significativamente a liberação de chumbo em objetos cerâmicos.

Golimowski e colaboradores [101] utilizaram um procedimento voltamétrico para a determinação de Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Cu(II) liberados de pratos e tigelas decorados com tintas que continham metais pesados em sua composição. A extração foi feita com ácido acético 4% por 24 horas, sendo utilizado um eletrodo de filme de mercúrio para a determinação de Pb(II) e Cd(II) e um eletrodo de gota pendente de mercúrio para Zn(II) e Cu(II). Para ambos os eletrodos foi aplicado o método de redissolução anódica, onde os metais liberados das amostras apresentaram concentrações entre 0,1 – 25 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Pb(II), 0,015 – 0,44 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Cd(II), 0,07 – 1,06 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Zn(II) e 0,14 – 0,40 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Cu(II).

O método de redissolução anódica também foi utilizado no trabalho de Jakmune e colaboradores [102], os quais avaliaram a liberação de Pb(II), Cd(II), Zn(II) e Cu(II) em 23 amostras de objetos cerâmicos esmaltados. O processo de liberação dos metais ocorreu por 24 horas com a aplicação de uma solução de ácido acético 4%, com a posterior determinação dos metais com um eletrodo de gota pendente de mercúrio, sendo detectado a presença de Cd(II) em apenas duas amostras, com concentrações superficiais lixiviadas de 0,02 e 0,16 $\mu\text{g dm}^{-2}$. Pb(II) e Zn(II) foram encontradas em todas as amostras, com valores que variaram de 0,02 – 0,45 $\mu\text{g dm}^{-2}$ e 0,28 – 10,36 $\mu\text{g dm}^{-2}$, respectivamente.

Finalmente, Honeychurch e colaboradores [103] utilizaram um procedimento voltamétrico no qual foi empregado voltametria cíclica para a determinação da concentração de Pb(II) liberado da tinta utilizada em um prato cerâmico. A extração foi feita com ácido acético 0,1 mol L^{-1} por 24 horas em temperatura ambiente. Para a determinação da concentração de Pb(II) presente na solução extratora, foi empregado um eletrodo de carbono impresso em microbandas, o qual indicou uma concentração de 20,01 mg L^{-1} de Pb(II).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Construir e desenvolver um eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM) com bismuto suportado em biochar para a determinação de chumbo por voltametria de redissolução adsortiva.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- i) Modificar um eletrodo de pasta de carbono com biochar e bismuto;
- ii) Avaliar a potencialidade do eletrodo de pasta de carbono modificado com biochar e bismuto (EPCM/Bch/Bi) na pré-concentração e determinação de íons Pb(II);
- iii) Caracterizar a superfície do EPCM/Bch/Bi através de MEV e EDS;
- iv) Otimizar os parâmetros analíticos para a utilização do eletrodo proposto;
- v) Verificar a influência de possíveis espécies interferentes na resposta voltamétrica do eletrodo;
- vi) Utilizar o EPCM/Bch/Bi, sob condições otimizadas, na determinação do chumbo liberado da tinta presente em pratos de cerâmica;
- vii) Validar os resultados obtidos com o EPCM/Bch/Bi através da comparação com Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

Todos os reagentes utilizados para o preparo das soluções (Tabela 3) foram de grau analítico e utilizados sem purificação prévia. Todas as diluições foram feitas em água destilada e purificada pelo sistema Milli-Q da Millipore, com resistividade maior que $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$. Os reagentes foram pesados em balança analítica Mettler Toledo, Modelo AL204, com precisão de $\pm 0,1 \text{ mg}$. As medidas de pH das soluções foram realizadas em pHmetro Metrohm, Modelo 780, com eletrodo combinado de vidro Ag/AgCl KCl $3,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 3 – Reagentes utilizados nos experimentos

Reagente	Fórmula química	Marca	Pureza
Nitrato de bismuto pentahidratado P.A.	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Vetec	98,0%
Ácido nítrico P.A.	HNO_3	Cinética	65,0%
Ácido acético P.A.	CH_3COOH	Isofar	99,7%
Acetato de sódio anidro P.A.	CH_3COONa	Vetec	99,0 -101,0%
Nitrato de potássio P.A.	KNO_3	Impex	99,0%
Hidróxido de sódio P.A.	NaOH	Cromato	99,5%
Padrão de Pb(II) 1000 ppm	Pb(II)	Merck	
Ácido fosfórico P.A.	H_3PO_4	Carlo Erba	85%
Fosfato de potássio monobásico P.A.	KH_2PO_4	Carlo Erba	99,5%
Nitrato de prata P.A.	AgNO_3	Plat Lab	99,9%
Padrão As(III) 1000 ppm	As(III)	Merck	
Cloreto de bário dihidratado P.A.	$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	99,9%
Padrão Cd(II) 1000 ppm	Cd(II)	Merck	
Cloreto de potássio P.A.	KCl	Biotec	99,5%
Nitrato de cromo (III) nonahidratado P.A.	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Isofar	98,0%
Dicromato de potássio P.A.	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Quimex	99,0%
Padrão Cu(II) 1000 ppm	Cu(II)	Merck	
Fluoreto de potássio dihidratado P.A.	$\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Synth	99,0%
Cloreto de ferro (III) hexahidratado P.A.	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Synth	97,0-102,0%
Cloreto de mercúrio (II) P.A.	HgCl_2	Synth	99,5%
Cloreto de manganês (II) tetrahidratado P.A.	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Synth	99,5%
Acetato de níquel (II) tetrahidratado P.A.	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Riedel-de-Haen	99,0%
Padrão Se(IV) 1000 ppm	Se(IV)	Merck	
Padrão Sn(II) 1000 ppm	Sn(II)	Merck	
Sulfato de potássio P.A.	K_2SO_4	Reagen	99,9%
Cloreto de zinco P.A.	ZnCl_2	Impex	97%

3.2 VIDRARIAS

As vidrarias e acessórios utilizados no preparo de soluções e na realização das análises voltamétricas passaram por lavagem e descontaminação prévia, visando eliminar espécies orgânicas e inorgânicas que poderiam influenciar na concentração das soluções e nos resultados das medidas voltamétricas. Antes da utilização de vidrarias e acessórios laboratoriais, eles foram lavados com detergente neutro, deixados imersos em solução de ácido nítrico 10% por 24 horas, lavados abundantemente com água corrente, enxaguados pelo menos 3 vezes com água destilada e finalmente enxaguados 3 vezes com água deionizada.

3.3 CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO

Para a construção dos eletrodos de pasta de carbono, foram necessários três componentes, conforme mostrado na Figura 10A:

- 1 – Suporte do eletrodo (tubo de policloreto de vinila - PVC com diâmetro interno de 3 mm);
- 2 – Contato elétrico (fio de cobre com diâmetro de 3 mm);
- 3 – Pasta de carbono (com ou sem modificação, dependendo do estudo).

Para a montagem dos eletrodos, o contato elétrico foi inserido dentro do suporte do eletrodo, deixando um espaço de 2 mm em uma das extremidades do tubo de PVC. Neste espaço, foi adicionada a pasta de carbono, a qual foi posteriormente compactada através de pressão mecânica sobre uma superfície rígida e lisa, e finalmente, polida em uma folha de papel A4 branca (gramatura de 75 g/m²), deixando assim a superfície do eletrodo plana e pronta para o uso (Figura 10B).

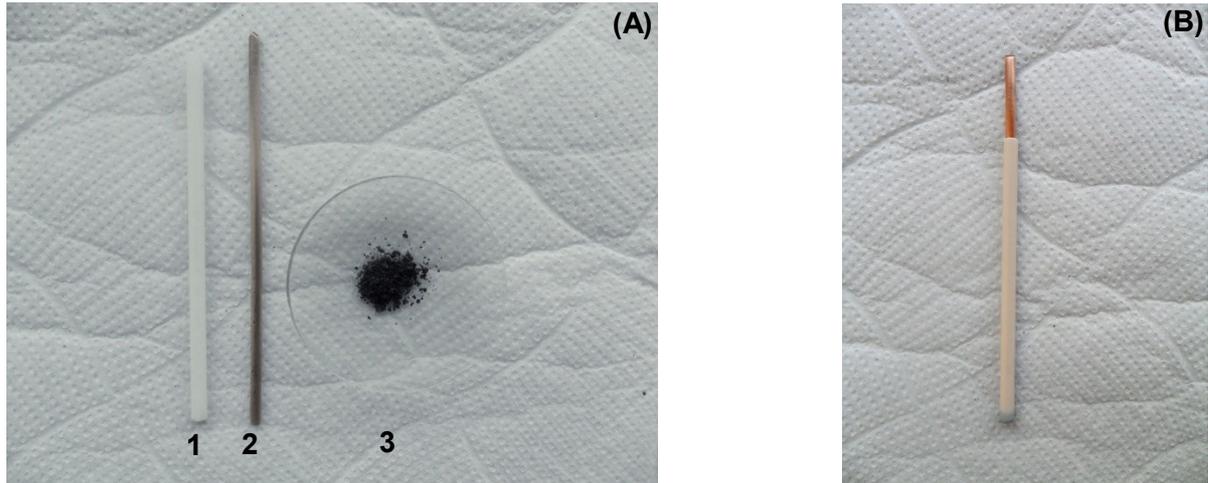


Figura 10 – (A) Componentes utilizados para a construção dos eletrodos de pasta de carbono, sendo (1) suporte do eletrodo, (2) contato elétrico e (3) pasta de carbono. (B) Eletrodo pronto para o uso.

3.4 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO

Para a preparação dos eletrodos de pasta de carbono, utilizou-se como aglutinante óleo mineral Nujol e como material condutor grafite em pó (Fisher), com pureza de 99%. As espécies modificadoras dos eletrodos consistiram de partículas de biochar (com tamanho menor que 80 mesh ou 177 μm) e solução de íons bismuto (Bi(III)). O biochar utilizado foi fornecido pelo Laboratório de Processos e Projetos Ambientais, sob coordenação do Prof. Dr. Antônio S. Mangrich. O mesmo foi produzido por pirólise do farelo de mamona a 300°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C por minuto e tempo de permanência de 30 minutos. Já os íons Bi(III) eram provenientes de uma solução preparada pela dissolução do sal $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Vetec) em HNO_3 (Cinética) 0,04 mol L⁻¹.

As formas de preparo dos eletrodos utilizados neste trabalho são ilustradas na Figura 11 e descritas na sequência, tanto para os eletrodos estudados com a intenção de aplicação posterior, quanto para aqueles utilizados simplesmente para comparação dos resultados:

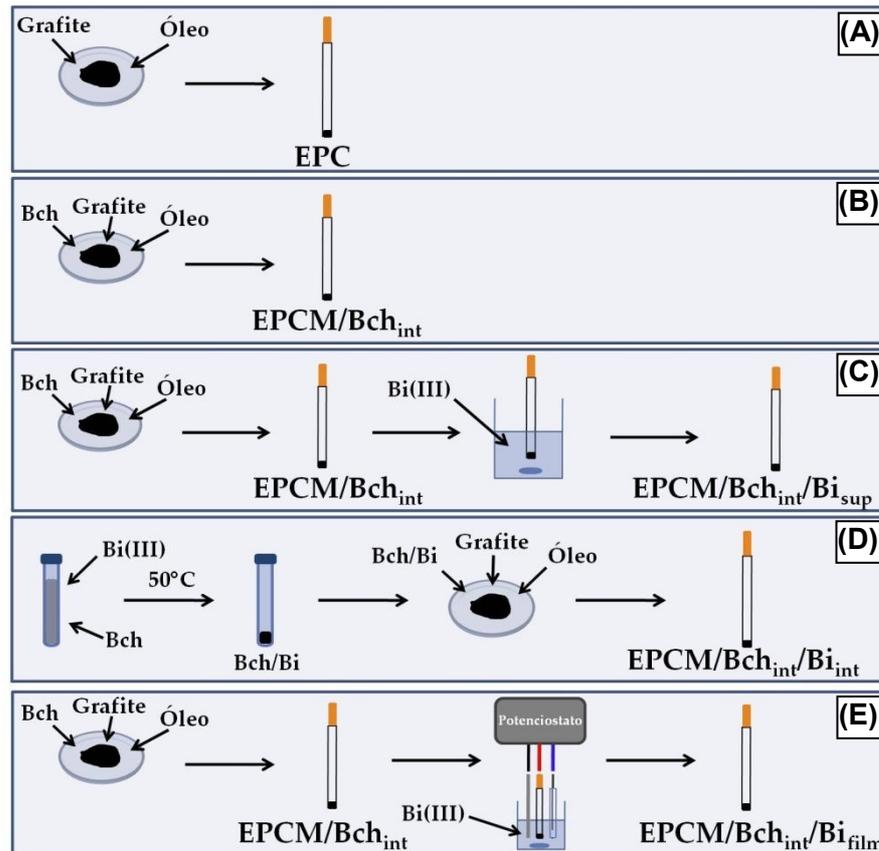


Figura 11 – Etapas de preparação dos eletrodos de pasta de carbono utilizados neste trabalho, sendo (A) EPC, (B) EPCM, (C) EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, (D) EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} e (E) EPCM/Bch_{int}/Bi_{film}.

(A) Eletrodo de pasta de carbono (EPC): a pasta de carbono foi preparada sem a adição de nenhum modificador. Assim, em um vidro de relógio foi pesado o óleo mineral e o grafite em pó, na proporção de 25% (m/m) e 75% (m/m), respectivamente. Em seguida, ocorreu a homogeneização destes dois materiais por 10 minutos com a ajuda de um pistilo e após este tempo, a pasta foi compactada no suporte do eletrodo.

(B) Eletrodo de pasta de carbono com modificação interna de biochar (EPCM/Bch_{int}): para a preparação deste eletrodo, o biochar (Bch) foi adicionado como modificador diretamente na matriz da pasta de carbono, assim, ao longo de toda a pasta compactada no suporte do eletrodo continha biochar e não apenas na superfície. Este tipo de modificação é denominado de modificação interna, de acordo com Pereira e colaboradores [23], e no caso do biochar, pode ser simplificado para Bch_{int}. Portanto, em um vidro de relógio, foi pesado óleo mineral, grafite em pó e biochar na proporção de 25% (m/m), 50% (m/m) e 25% (m/m), respectivamente. Ocorreu na sequência a mistura destes três componentes por 10 minutos e finalmente a compactação no suporte do eletrodo.

(C) Eletrodo de pasta de carbono com modificação interna de biochar e modificação superficial de bismuto (EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}): neste eletrodo, além da modificação interna da pasta de carbono com biochar (Bch_{int}), como discutida no parágrafo anterior, ocorreu também uma segunda modificação, com a adição de bismuto ao eletrodo, porém, diferentemente do biochar, o bismuto foi incorporado apenas na superfície do eletrodo (Bi_{sup}). Na primeira etapa de preparação, foi pesado em um vidro de relógio óleo mineral, grafite e biochar, na proporção de 25% (m/m), 30 – 75% (m/m) e 0 – 45% (m/m), respectivamente. A pasta foi então homogeneizada por 10 minutos com a ajuda de um pistilo e posteriormente, compactada no suporte do eletrodo. Já na segunda etapa, o eletrodo modificado com biochar foi colocado em 10 mL de uma solução de íons Bi(III) com concentrações entre $1,0 \times 10^{-4}$ e $3,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹, em circuito aberto (sem aplicação de potencial), sob agitação constante por tempos que variaram de 15 segundo à 20 minutos. Finalmente, o eletrodo foi retirado da solução contendo íons bismuto (III) e lavado com tampão acetato 0,01 mol L⁻¹ pH 4,5.

(D) Eletrodo de pasta de carbono com modificações internas de biochar e de bismuto (EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}): neste eletrodo de pasta de carbono ocorreu a modificação interna tanto com biochar (Bch_{int}), quanto com bismuto (Bi_{int}), ou seja, ao logo de toda a pasta compactada no suporte do eletrodo, estão presentes biochar e bismuto. Inicialmente, massas de biochar foram adicionadas em um tubo de centrifuga, juntamente com uma solução de íons Bi(III), com razões de bismuto/biochar entre $2,0 \times 10^{-4}$ à $1,2 \times 10^{-3}$ mol de bismuto por grama de biochar. A mistura resultante foi deixada sob agitação constante por tempos variando de 1 à 120 minutos. Em seguida, a mistura foi centrifugada, o sobrenadante retirado e o sedimento lavado com tampão acetato 0,01 mol L⁻¹ pH 4,5 por 3 vezes. Cada lavagem consistia em agitação por 5 minutos, centrifugação e retirada do sobrenadante. O material sólido foi então seco em estufa a 50°C por 24 horas. Posteriormente, o biochar contendo íons de bismuto incorporados foi misturado ao grafite e ao óleo mineral conforme a primeira etapa do procedimento descrito no parágrafo anterior. Finalmente, a pasta de carbono modificada com biochar e bismuto foi colocada no suporte do eletrodo.

(E) Eletrodo de pasta de carbono com modificação interna de biochar e modificação superficial com filme de bismuto (EPCM/Bch_{int}/Bi_{film}): para a preparação deste eletrodo, a pasta de carbono foi modificada internamente com

biochar (Bch_{int}) e apenas na superfície do eletrodo com bismuto eletrodepositado na forma de filme (Bi_{film}). Inicialmente, procedeu-se a modificação com biochar, sendo pesados sobre um vidro de relógio óleo mineral (25% (m/m)), grafite em pó (50% (m/m)) e biochar (25% (m/m)), seguido da homogeneização dos componentes por 10 minutos e da compactação no suporte do eletrodo. Em seguida, o eletrodo foi transferido para uma célula eletroquímica contendo solução contendo bismuto $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, onde o filme de bismuto foi formado na superfície do eletrodo pela aplicação um potencial de -0,5 V por 120 s. Por fim, o eletrodo foi retirado da célula eletroquímica e lavado com tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5.

3.5 MEDIDAS DE ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros de FTIR foram coletados em um espectrofotômetro Bomem Michelson MB 100, utilizando pastilhas de KBr obtidas por prensagem de misturas preparadas com aproximadamente 1% da amostra (biochar) e 99% de KBr de grau espectroscópico. As análises foram realizadas no modo transmitância, na faixa de $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ e com acumulação de 64 varreduras.

3.6 MEDIDAS DE MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV) E ESPECTROSCOPIA DE ENERGIA DISPERSIVA (EDS)

As imagens obtidas da superfície dos eletrodos foram feitas com Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução FEI, modelo Quanta 450, com fonte de elétrons FEG (*field emission gun*), que possui uma resolução de 1 nm. Todas as imagens foram obtidas com uma aceleração de voltagem de 20 kV e com elétrons retroespalhados. As análises químicas elementares (espectros elementares e mapeamentos químicos) foram realizadas por Espectroscópio de Energia Dispersiva EDAX TEAMTM, com resolução de 131 eV, sendo que os espectros foram coletados após um tempo de acumulação de 200 s e os mapeamentos químicos obtidos pela soma de 300 varreduras. Ambas as análises (espectros e mapeamentos) foram realizadas com aceleração de voltagem de 20 kV.

Para as análises de MEV e EDS, as amostras (superfícies dos eletrodos) foram inicialmente modificadas, compactadas no suporte do eletrodo e submetidas a incorporação do analito (Pb(II)), quando necessário. Em seguida, as superfícies dos eletrodos foram retiradas cuidadosamente do suporte de PVC e colocadas sobre um disco de alumínio de 32 mm de diâmetro, o qual continha uma fita dupla face de carbono, que tinha como função a fixação das amostras ao suporte metálico utilizado pelo microscópio eletrônico. Após esta fixação, o suporte contendo as superfícies dos eletrodos foi colocado no microscópio eletrônico e as amostras foram analisadas sem passar pelo processo de metalização com ouro.

3.7 MEDIDAS VOLTAMÉTRICAS

As medidas voltamétricas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato μ Autolab Type III produzido pela Metrohm, o qual estava conectado a um computador que gerenciava as análises através do programa NOVA 1.7. Os dados das análises foram tratados com o *software* OriginPro 8. Todas as medidas foram feitas em uma célula eletroquímica de 25 mL, em um sistema com três eletrodos: eletrodo de pasta de carbono modificado como eletrodo de trabalho, Ag/AgCl KCl 3,0 mol L⁻¹ como eletrodo de referência e disco de platina como eletrodo auxiliar. Tais eletrodos eram imersos em 10 mL de uma solução de eletrólito de suporte, que era composta por ácido acético/acetato de sódio e nitrato de potássio.

O procedimento voltamétrico empregado neste trabalho para a determinação de Pb(II) utilizou a técnica de voltametria de redissolução adsortiva, com varredura de potencial no sentido anódico. Este procedimento pode ser dividido em 4 etapas [104], como mostrado na Figura 12 e descrito em seguida.

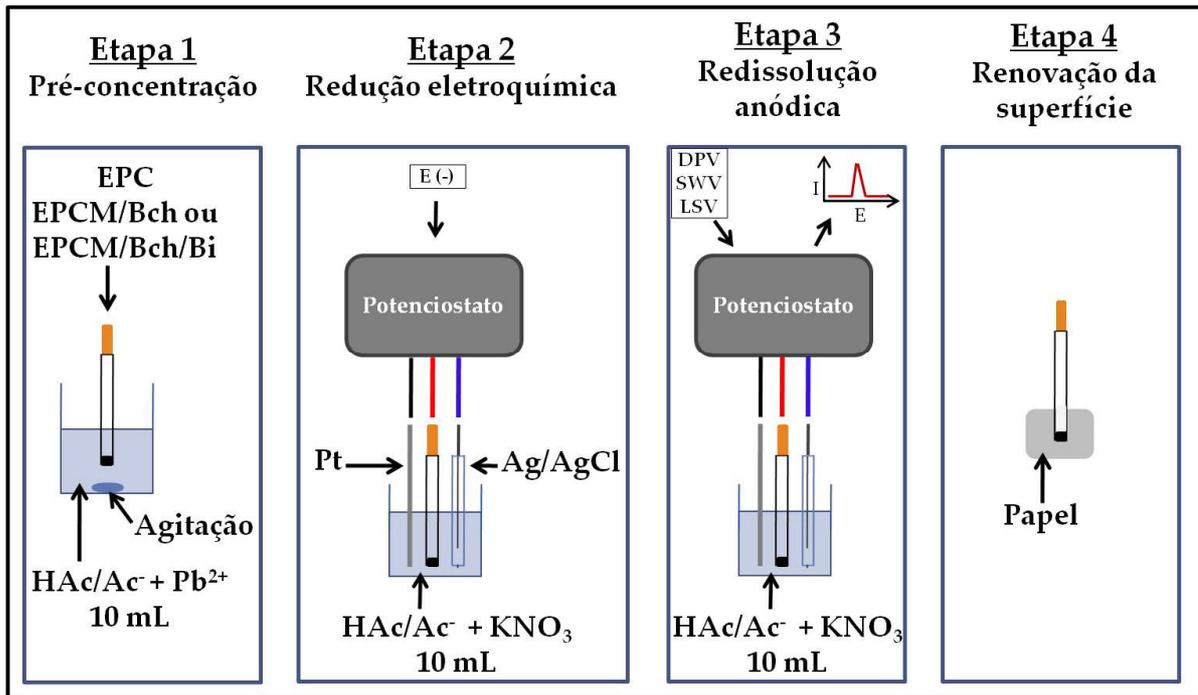


Figura 12 – Etapas do procedimento voltamétrico utilizado no decorrer do trabalho.

Etapa 1 - Pré-concentração: O eletrodo é colocado em um bécker que contém 10 mL de solução de ácido acético/acetato de sódio com concentração total variando de 0,50 à 0,01 mol L⁻¹, com valores de pH entre 3,0 – 8,0 e que contém também o analito (Pb(II)). A pré-concentração de Pb(II) na superfície do eletrodo (sem modificação, modificado apenas com biochar ou modificado com biochar e bismuto) ocorreu em condições de circuito aberto, sob agitação constante, por tempos que variaram de 1 até 30 minutos.

Etapa 2 - Redução eletroquímica: Nesta etapa o eletrodo é inicialmente retirado da solução de pré-concentração, lavado brevemente com tampão acetato 0,01 mol L⁻¹ pH 4,5 e transferido para a célula eletroquímica que contém 10 mL de solução de ácido acético/acetato de sódio com concentração total entre 0,50 à 0,01 mol L⁻¹, com pHs ajustados entre 2,0 – 7,0 e KNO₃ entre 1,0 – 0,1 mol L⁻¹ (eletrólito suporte). Em seguida, ocorreu a redução (Pb(II) para Pb⁰) dos íons pré-concentrados na superfície do eletrodo, com aplicação de potenciais entre -0,6 e -1,3 V por 5 – 120 s.

Etapa 3 - Redissolução anódica: Na mesma célula eletroquímica onde ocorreu a etapa de redução, foi aplicada a varredura de potencial, com potencial inicial entre -1,3 e -0,6 V e potencial final em +0,5 V. A forma de aplicação do potencial ocorreu

por varredura linear, pulso diferencial ou onda quadrada, sendo que no fim de cada varredura foi obtido o respectivo voltamograma.

Etapa 4 - Renovação da superfície do eletrodo: O eletrodo foi retirado da célula eletroquímica e polido mecanicamente em papel A4 branco (gramatura de 75 g/m²), para a remoção do analito pré-concentrado e preparação de uma nova superfície para análise.

3.7.1 Caracterizações voltamétricas preliminares

A avaliação do perfil voltamétrico do EPCM/Bch e EPCM/Bch/Bi na presença e na ausência de íons chumbo foi realizada por DPV, empregando amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms, incremento de potencial de 2,5 mV, tempo de redução de 120 s e potencial de redução de -0,5 V para eletrodos contendo apenas bismuto e -1,0 V para eletrodos contendo também íons Pb(II). A leitura foi feita em solução de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ e KNO₃ 0,9 mol L⁻¹ pH 4,5, sendo que todos os eletrodos foram construídos com 25% de biochar adicionado na pasta de carbono.

Para a caracterização do bismuto incorporado nos eletrodos, três formas diferentes de modificação foram avaliadas: Bi_{int}, Bi_{sup} e Bi_{film}. A incorporação de Bi(III) no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} foi feita com a imersão do EPCM/Bch_{int} em uma solução de Bi(III) 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ pH 1,5 por 20 minutos, em circuito aberto e sob agitação controlada. Para a formação do EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}, biochar e íons Bi(III) foram misturados na proporção de 2,0 x 10⁻⁴ mol de bismuto por grama de biochar, sendo deixados sob agitação constante por 2 horas, com posterior lavagem, secagem e mistura do material na pasta de carbono. Já o EPCM/Bch_{int}/Bi_{film} foi preparado com a eletrodeposição de bismuto no EPCM/Bch_{int}, o qual foi colocado em uma célula eletroquímica contendo solução de Bi(III) 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ pH 1,5, sendo aplicado um potencial de -0,5 V por 120 s.

Para a estimativa da quantidade aparente de bismuto presente na superfície do eletrodo foi utilizado o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, o qual foi caracterizado por voltametria linear, empregando velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. No voltamograma obtido, o eixo x que normalmente refere-se ao potencial aplicado foi convertido em unidades de tempo, visto que integrando a área do pico anódico do bismuto, é obtido o valor

de carga, que é usado para calcular a quantidade aparente de bismuto presente na superfície do eletrodo através da Lei de Faraday.

No estudo referente a avaliação da potencialidade dos eletrodos para a determinação de chumbo, foram utilizados o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{film} preparados conforme descrito anteriormente, além do EPCM/Bch_{int}, para efeito de comparação. A pré-concentração de Pb(II) ocorreu em uma solução de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5 por 5 minutos, em circuito aberto e sob agitação constante.

3.7.2 Otimização dos parâmetros analíticos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}

Os parâmetros analíticos estudados para o emprego do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} na determinação voltamétrica de íons Pb(II) foram divididos em quatro grupos, sendo eles solução de leitura, eletrodo de trabalho, solução de pré-concentração e método instrumental. Para todos estes estudos de otimização, utilizou-se DPV com amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 2,5 mV.

3.7.2.1 Estudos envolvendo a solução de leitura

A solução de leitura é aquela onde são realizadas as etapas de redução eletroquímica e varredura anódica dos íons Pb(II) presentes na superfície do eletrodo. Os parâmetros estudados da solução de leitura foram: composição do eletrólito, concentração do tampão acetato, concentração de KNO₃ e pH. Para o estudo da composição do eletrólito, foram testados o tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ com KNO₃ 0,9 mol L⁻¹ pH 4,5; tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ com KNO₃ 0,9 mol L⁻¹ pH 4,5 e solução contendo apenas KNO₃ 1,0 mol L⁻¹ pH 4,5. No estudo da concentração do tampão acetato, foram avaliadas concentrações de 0,01; 0,05; 0,10 e 0,50 mol L⁻¹, todas com pH de 4,5 e com adição de KNO₃ de modo que a força iônica de todas as soluções ficassem em 1,0 mol L⁻¹. Para a avaliação da concentração de KNO₃ presente na solução de leitura, foram utilizadas soluções de tampão acetato 0,01 mol L⁻¹ pH 4,5 contendo KNO₃ com concentrações de 0,10; 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00

mol L⁻¹. Finalmente, para o estudo do pH da solução de leitura, foram utilizadas soluções de ácido acético/acetato de sódio com concentração total de 0,01 mol L⁻¹ com pHs de 2,0; 3,0; 4,0 4,5; 5,0; 6,0 e 7,0, sendo que em todas as soluções foi adicionado KNO₃ 0,1 mol L⁻¹.

Em todos os estudos de otimização da solução de leitura, foram utilizados EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, os quais foram modificados com 25% de biochar e incorporados em suas superfícies bismuto durante 20 minutos através de solução de Bi(III) 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ pH 1,5. Nos EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} foram pré-concentrados por 5 minutos Pb(II) presente em solução de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5; o qual foi posteriormente reduzido em -1 V por 120 s.

3.7.2.2 Estudos relacionados ao eletrodo de trabalho

Eletrodo de trabalho é o eletrodo onde ocorrem as modificações com biochar e íons Bi(III), e também a pré-concentração dos íons Pb(II). Os parâmetros estudados foram: pH da solução de íons bismuto, porcentagem de biochar adicionado na pasta de carbono e tempo de incorporação de íons bismuto. No estudo de pH da solução de Bi(III), foram avaliadas soluções com valores de pH de 0,5; 1,0; 1,5 e 2,0; todas contendo Bi(III) 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, as quais foram utilizadas para a modificação do EPCM/Bch_{int} (com 25% de biochar) por 5 minutos. Para avaliar o efeito da quantidade de biochar presente na pasta de carbono, foram construídos eletrodos com 0, 5, 10, 15, 25, 35 e 45% de biochar, os quais foram modificados com solução de Bi(III) 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ pH 1,5 por 5 min. Por fim, para obter o melhor tempo de incorporação de bismuto, os eletrodos contendo 25% de biochar foram deixados em contato com solução de Bi(III) 3,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ pH 1,5 por 15, 30, 60, 150 e 300 s.

Os demais parâmetros envolvidos nos estudos relacionados ao eletrodo de trabalho foram mantidos fixos para todas as medidas, sendo eles: pré-concentração de Pb(II) por 5 minutos em solução de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ pH 4,5; solução de leitura composta por tampão acetato 0,01 mol L⁻¹ e KNO₃ 0,10 mol L⁻¹ pH 4,5; além redução em -1 V por 120 s.

3.7.2.3 Efeito da solução de pré-concentração

É a solução onde os íons Pb(II) estavam presentes e foram pré-concentrados na superfície do eletrodo. Os parâmetros estudados foram: pH, concentração da solução de ácido acético/acetato de sódio e tempo de pré-concentração dos íons Pb(II). Com relação ao estudo do pH da solução de pré-concentração, prepararam-se soluções de ácido acético/acetato de sódio com concentração total de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ nos pHs 3, 4, 5, 6, 7 e 8, sendo adicionados íons Pb(II) que foram pré-concentrados na superfície do ECPM/Bch_{int}/Bi_{sup} por 5 minutos. Para o estudo de concentração da solução de ácido acético/acetato de sódio, foram preparadas soluções com concentrações de $0,01$ e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, todas em pH 6,0, as quais continham íons Pb(II) que foram pré-concentrados na superfície do ECPM/Bch_{int}/Bi_{sup} por 5 minutos. Finalmente, para a avaliação do efeito do tempo de pré-concentração de Pb(II) ao eletrodo, foram empregados tempos de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0 e 30,0 minutos, utilizando soluções de ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0.

Para todos os estudos de otimização da solução de pré-concentração, utilizou-se o ECPM/Bch_{int}/Bi_{sup}, o qual foi preparado com 25% de biochar e no qual foi incorporado bismuto a partir de uma solução de Bi(III) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 1,5 por 30 s. Utilizou-se também como solução de leitura tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5; além um potencial de redução de -1 V por 120 s.

3.7.2.4 Influência dos parâmetros instrumentais

Envolve os parâmetros da etapa de redução eletroquímica do Pb(II) pré-concentrado na superfície do eletrodo, tais como potencial de redução e tempo de redução. Na avaliação do potencial de redução, foram empregados potenciais de $-0,6$; $-0,8$; $-0,9$; $-1,0$; $-1,1$; $-1,2$ e $-1,3 \text{ V}$, e um tempo de redução de 120 s em todas as medidas. Já para o estudo do tempo de redução, foi aplicado um potencial de $-0,8 \text{ V}$ e tempos de redução de 0, 5, 10, 30, 60 e 120 s. Tanto para o estudo do potencial, quanto do tempo de redução, foi utilizado o ECPM/Bch_{int}/Bi_{sup} construído com 25% de biochar e modificado com Bi(III) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 1,5 por 30 s. Também foram utilizadas solução de pré-concentração de ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, contendo íons Pb(II), os quais foram pré-concentrados no eletrodo por 5

minutos; e solução de leitura composta por tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5.

3.7.3 Avaliação do tempo de incorporação de Bi(III) ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}

Para a construção do EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} foi estudado o tempo de incorporação de Bi(III) ao biochar. Assim, uma proporção de $1,2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de Bi(III) por grama de biochar foram deixadas em contato por 1, 5, 15, 30 e 60 minutos. Neste estudo foram utilizados eletrodos contendo 25% de biochar com bismuto incorporado, solução de Bi(III) com pH de 1,5; solução de pré-concentração de ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 contendo Pb(II), que foi pré-concentrado no EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} por 5 minutos; e solução de leitura de tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ com KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5. As medidas voltamétricas foram feitas por DPV, com redução em $-0,8 \text{ V}$ por 30 s, amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 2,5 mV.

3.7.4 Comparação dos eletrodos de pasta de carbono

Foram utilizados para avaliação da melhor resposta voltamétrica para Pb(II) os seguintes eletrodos: (1) EPC, construído com 25% (m/m) de aglutinante e 75% (m/m) de grafite em pó, (2) EPCM/Bch_{int}, no qual foi adicionado 25% (m/m) de biochar a pasta de carbono, (3) EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} que teve a adição de 25% de biochar e incorporação de bismuto através de uma solução de Bi(III) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 1,5 por 30 s, (4) EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} construído com 25% de biochar que possui Bi(III) incorporado em sua superfície graças a mistura de $1,2 \text{ mol}$ de Bi(III) pH 1,5 por grama de biochar, os quais ficaram em contato por 5 minutos. Em todos os eletrodos, foi pré-concentrado Pb(II) por 5 minutos a partir de uma solução de ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0. A leitura ocorreu em solução de tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5; por DPV, com redução em $-0,8 \text{ V}$ por 30 s, amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 2,5 mV.

3.7.5 Estudo de reprodutibilidade do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}

Para o estudo de reprodutibilidade do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, foram avaliados 5 eletrodos (construídos com 25% de biochar), sendo que cada eletrodo foi modificado com uma solução de Bi(III) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 1,5 por 30 s e pré-concentrado Pb(II) (por 5 minutos) presente em uma solução de ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0. As medidas voltamétricas foram feitas por DPV em tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial de redução de $-0,8 \text{ V}$, tempo de redução de 30 s, amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 2,5 mV.

3.7.6 Avaliação das técnicas voltamétricas

Para a avaliação do desempenho das técnicas voltamétricas, foram otimizados os parâmetros instrumentais inerentes a DPV, SWV e LSV e obtidas curvas analíticas para cada técnica voltamétrica utilizada. Os parâmetros estudados da DPV e seus respectivos valores investigados foram: amplitude de pulso com 5, 10, 25, 50, 100, 150 e 200 mV; tempo de pulso com 5, 10, 25, 50, 75 e 100 ms e incremento de potencial com 1, 2, 3, 5, 7 e 9 mV. Para a SWV, os parâmetros e valores avaliados foram: amplitude de pulso com 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV; frequência com 10, 25, 37,5, 50, 75 e 100 Hz e incremento de potencial com 2, 5, 7,5, 10, 15 e 20 mV. Já para a LSV, foi estudado a velocidade de varredura, com valores de 10, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 mV s^{-1} . Para a obtenção da curva analítica por DPV, foram avaliadas concentrações de Pb(II) entre $1,0 \times 10^{-8}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 5 mV. Já para a SWV, as concentrações de Pb(II) estudadas para a construção da curva analítica ficaram entre $5,0 \times 10^{-8}$ e $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, com amplitude de pulso de 50 mV, frequência de 75 Hz e incremento de potencial de 10 mV. Finalmente, a curva analítica obtida por LSV teve concentrações de Pb(II) entre $5,0 \times 10^{-7}$ e $5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, com uma velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

Todas as medidas feitas para avaliação das técnicas voltamétricas utilizaram o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com 25% de biochar e com Bi(III) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 1,5 incorporado por 30 s. A pré-concentração de Pb(II) ocorreu em solução de ácido

acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 por 5 minutos e a leitura foi feita em tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, com redução em $-0,8 \text{ V}$ por 30 s.

3.7.7 Avaliação da potencialidade analítica do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}

Para avaliar o desempenho analítico do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, foi construída uma curva analítica para a determinação de Pb(II), com um tempo suficiente para a pré-concentração da maior quantidade possível de analito. Assim, soluções de ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0 contendo Pb(II) na faixa de concentração entre $5,0 \times 10^{-9}$ a $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ foi utilizada na pré-concentração por 20 minutos na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, o qual continha 25% de biochar e foi modificado com Bi(III) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 1,5 por 30 s. A solução de leitura era composta por tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 e KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, e as medidas foram feitas por DPV, com redução em $-0,8 \text{ V}$ por 30 s, amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 5 mV.

3.7.8 Efeito de espécies interferentes

Foram realizadas medidas com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para a determinação de Pb(II) na presença de possíveis espécies interferentes, que foram adicionadas a solução de ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, a qual foi utilizada para a pré-concentração de Pb(II) por 5 minutos. As espécies interferentes e suas concentrações são aquelas preconizadas pelo CONAMA 430 [105], que dispõe sobre as condições e padrões de lançamento de efluentes, sendo as seguintes espécies e concentrações empregadas neste estudo: Ag^+ $9,27 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; As^{3+} $6,67 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; Ba^{2+} $3,64 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Cd^{2+} $1,78 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; Cl^- $7,05 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$; Cr^{3+} $1,92 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Cr(VI) $1,92 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; Cu^{2+} $1,57 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; F^- $5,26 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; Fe^{3+} $2,69 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; Hg^{2+} $4,99 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$; Mn^{2+} $1,82 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; Ni^{2+} $3,41 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; NO_3^- $1,61 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$; Se^{4+} $3,80 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; Sn^{2+} $3,37 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; SO_4^{2-} $2,60 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e Zn^{2+} $7,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

O EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} utilizado neste estudo foi construído com 25% de biochar e modificado com solução de Bi(III) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 1,5 por 30 s. As medidas voltamétricas foram feitas por DPV, em solução de tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 e KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, com potencial de redução de -0,8 V, tempo de redução de 30 s, amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 5 mV.

3.7.9 Determinação de chumbo liberado da tinta presente em pratos de cerâmica

A confirmação da presença de chumbo nas tintas utilizadas nas amostras de pratos de cerâmica foi realizada por EDS, e a quantificação do chumbo liberado foi feita pelo EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e por ICP-OES. As análises de EDS foram realizadas em equipamento da marca Thermo, modelo 200, com resolução de 134 eV e que estava acoplado a um MEV marca Jeol, modelo JSM 6360LV, o qual possui como fonte de elétrons um filamento de tungstênio e tem resolução de 3 nm. Os espectros de EDS foram obtidos com uma aceleração de voltagem de 25 kV e com um tempo de acumulação de 120 s. Pedacos de aproximadamente 2 cm de comprimento foram retirados dos pratos de cerâmica e fixados em um suporte metálico de 32 mm de diâmetro, com o auxílio de uma fita dupla face de carbono, sendo analisadas sem a metalização com ouro.

Para a determinação do chumbo liberado da tinta presente em pratos de cerâmica, a extração foi feita utilizando metodologia adaptada da Anvisa [106]. Para a liberação do chumbo, as amostras de pratos foram fragmentadas em pequenos pedaços, colocados em copos de bécker que continham ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e levados para a estufa à 80°C por 2 horas. Em seguida, os pedaços dos pratos foram retirados da solução de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, a qual foi analisada por DPV e ICP-OES. Para a determinação por DPV, alíquotas entre 50 e 300 μL da solução de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionadas a solução de pré-concentração de ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0, de modo que a concentração de chumbo ficasse dentro da região de resposta linear alcançada pelo EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}. A pré-concentração do chumbo presente na solução de ácido/acetato de sódio foi realizada por 5 minutos sobre a superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, o qual foi construído com 25% de biochar e modificado com Bi(III)

$3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 1,5 por 30 s. Como solução de leitura, foi empregado tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 e KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ e as medidas voltamétricas foram feitas por DPV, com redução em $-0,8 \text{ V}$ por 30 s, amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 5 mV. A quantificação de chumbo foi feita através do método de adição de padrão, com 3 adições de solução padrão de Pb(II). Estas adições foram feitas na solução de pré-concentração na qual já continha a alíquota do chumbo extraído das amostras. Após cada adição do padrão de Pb(II), foram feitas novas pré-concentrações de 5 minutos no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e novas leituras por DPV.

As análises de ICP-OES foram feitas diretamente nas soluções de ácido acético $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizadas para a liberação de chumbo das tintas dos pratos, sendo utilizado um equipamento da marca Thermo Scientific, modelo 6000 Series.

3.7.10 Análise multielementar

Para a análise multielementar de íons Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Ag(I), foi utilizado o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} modificado com 25% de biochar e com uma solução de Bi(III) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pH 1,5 por 30 s. Os íons metálicos foram adicionados na solução de pré-concentração (ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 6,0) de modo que as concentrações de Cd(II), Pb(II) e Ag(I) ficassem em $2,40 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e que a concentração de Zn(II) ficasse em $7,65 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Após 5 min. de pré-concentração, foi feita a redução eletroquímica dos íons metálicos presentes na superfície do eletrodo em $-1,35 \text{ V}$ por 30 s, seguido da redissolução anódica por DPV, com amplitude de pulso de 100 mV, tempo de pulso de 25 ms e incremento de potencial de 5 mV, sendo a solução de leitura era composta por tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 contendo KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIOCHAR POR FTIR

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências vibracionais específicas, que correspondem a níveis de energia da molécula (níveis vibracionais), os quais dependem da força da ligação química, geometria molecular e massa atômica, possibilitando a identificação de compostos ou a investigação da composição de uma amostra. Assim, para caracterizar os grupos funcionais presentes na superfície do biochar utilizado neste trabalho, uma análise de FTIR foi feita no biochar produzido em 300°C para o intervalo de 400 – 4000 cm^{-1} , como mostrado na Figura 13.

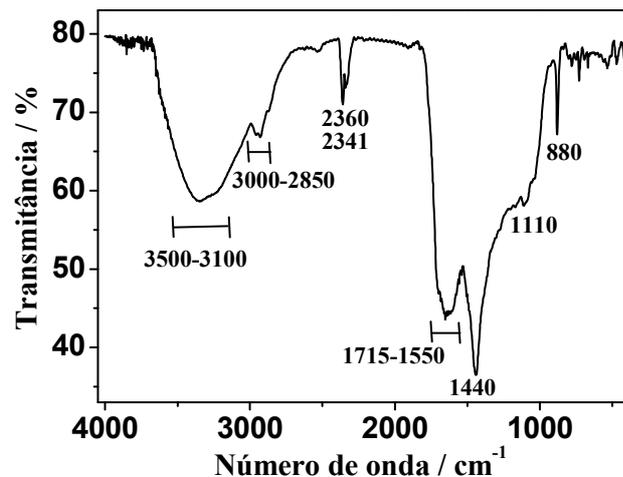


Figura 13 – Espectro no infravermelho do biochar produzido a partir do farelo de mamona.

É possível observar no espectro do biochar diversas bandas e picos, que permitem elucidar a composição deste material. Como mostrado na Figura 13, a banda entre 3500 – 3100 cm^{-1} representa o estiramento do O-H das ligações de hidrogênio intramolecular entre os grupos hidroxila [107]. A banda entre 3000 – 2850 cm^{-1} é atribuída aos estiramentos assimétrico e simétrico do C-H alifático, principalmente em CH_2 [62]. A banda entre 1715 – 1550 cm^{-1} corresponde a sobreposição de estiramentos para C=O em grupos carboxílicos, cetonas e quinonas, COO^- em grupos carboxilatos, e ainda C=C e C=O em componentes aromáticos [108]. Além destas bandas, observam-se picos que representam o

estiramento C=C em anéis aromáticos (1440 cm^{-1}), estiramento C-O-C na celulose e hemicelulose (1110 cm^{-1}), flexão C-H (deformação de CH aromático fora do plano) (880 cm^{-1}) [65], além do CO_2 originado durante a etapa de pirólise, com picos em 2360 e 2341 cm^{-1} [109].

As bandas e picos presentes no espectro no infravermelho do biochar indicam que a conversão da biomassa (farelo de mamona) gerou majoritariamente compostos aromáticos a base de carbono e oxigênio, além de uma alta concentração de grupos funcionais, que são extremamente importantes para a incorporação de metais, tais como bismuto e chumbo, à superfície do biochar. Esta alta concentração de grupos funcionais é esperada para processos de pirólise em baixas temperaturas, tal como 300°C , e diminui à medida que se aumenta a temperatura, assim como descrito no trabalho de Kim e colaboradores [110].

4.2 CARACTERIZAÇÕES VOLTAMÉTRICAS PRELIMINARES

As caracterizações voltamétricas preliminares tiveram como objetivo avaliar o perfil voltamétrico do biochar adicionado ao eletrodo de pasta de carbono, verificar o desempenho do eletrodo com relação a capacidade de incorporação de íons Bi(III) e a influência destes íons na determinação de Pb(II). Para caracterizar o perfil voltamétrico do biochar e a resposta eletroquímica do bismuto incorporado aos eletrodos contendo biochar, foram feitas análises voltamétricas em um eletrodo modificado apenas com biochar (EPCM/Bch_{int}) e também em eletrodos modificados com íons Bi(III) empregando diferentes estratégias, sendo elas modificação superficial (EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}), modificação interna (EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}) e modificação eletroquímica *in situ* com formação de um filme de bismuto (EPCM/Bch_{int}/Bi_{film}). As medidas voltamétricas foram feitas por DPAdSV, com redução em $-1,0\text{ V}$ por 120 s e varredura entre $-0,5 - +0,5\text{ V}$ (Figura 14).

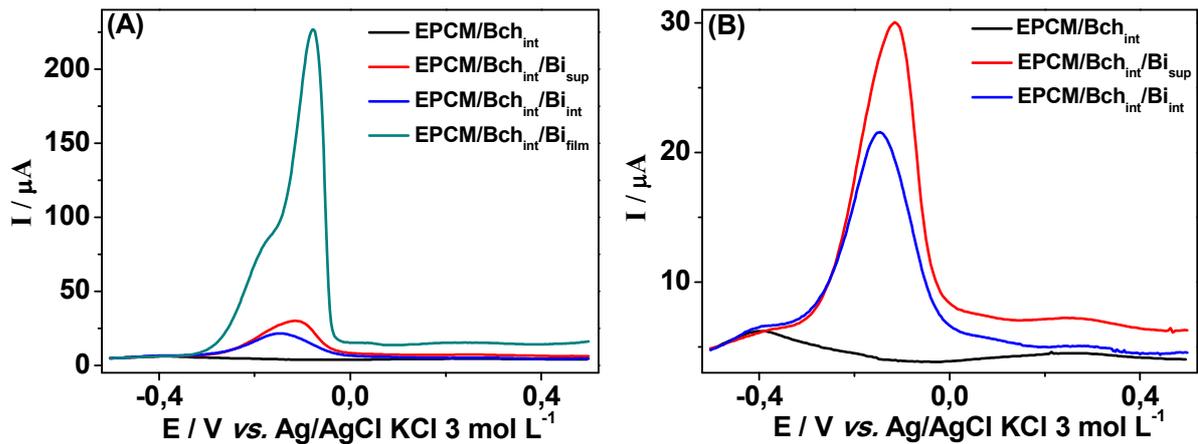
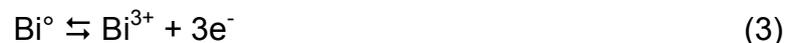


Figura 14 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPCM/Bch_{int}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{film}, com potencial de redução em -0,5 V, tempo de redução de 120 s e varredura entre -0,5 – +0,5 V. (B) Voltamogramas obtidos em A, sem o perfil voltamétrico do EPCM/Bch_{int}/Bi_{film}.

Nas varreduras mostradas na Figura 14A, é possível observar para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{film} pico anódicos localizados entre -0,14 e -0,08 V (vs. Ag/AgCl KCl 3 mol L⁻¹), os quais correspondem a oxidação do bismuto presente na superfície dos eletrodos:



Este comportamento eletroquímico concorda com resultados obtidos em estudos envolvendo eletrodeposições de bismuto *in situ* [111], *ex situ* [112] ou por adição direta de Bi₂O₃ [48] ao eletrodo. Observa-se ainda na Figura 14A, que a intensidade de corrente para a oxidação do bismuto obtido com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{film} é muito maior quando comparada com as respostas alcançadas com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}, sugerindo uma grande quantidade de bismuto eletrodepositado na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{film}, sendo inclusive observados dois processos de oxidação, um menos negativo, o qual corresponde ao bismuto fortemente ligado a superfície do eletrodo e outro processo mais negativo, o qual é atribuído ao bismuto fracamente ligado a superfície do eletrodo, devido a formação de multicamadas deste metal durante a etapa de eletrodeposição.

Para melhor visualizar as diferenças entre EPCM/Bch_{int}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}, foi retirado na Figura 14B o voltamograma correspondente ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{film}. Desta forma, é possível observar que o pico anódico do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} é um pouco maior que aquele obtido empregando-se o

EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}, mostrando uma melhor incorporação de Bi(III) através da estratégia de modificação superficial em relação a estratégia de modificação interna. Ainda na Figura 14B, percebe-se que o perfil voltamétrico do EPCM/Bch_{int} não apresenta nenhum processo faradáico no intervalo de potencial correspondente ao pico do bismuto, sendo observado ao longo de toda a varredura apenas um pequeno pico de corrente em -0,4 V (vs. Ag/AgCl KCl 3 mol L⁻¹), que pode corresponder a ions ferro naturalmente presentes no biochar.

Como forma de estimar a quantidade aparente de bismuto presente na superfície do eletrodo, foi obtido um voltamograma do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} empregando voltametria linear, com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Para estimar a quantidade aparente de bismuto, foi necessário determinar a carga elétrica (Q) resultante da reação de oxidação do bismuto, e por isso o voltamograma linear obtido para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (Figura 15) é mostrado na forma de corrente versus tempo.

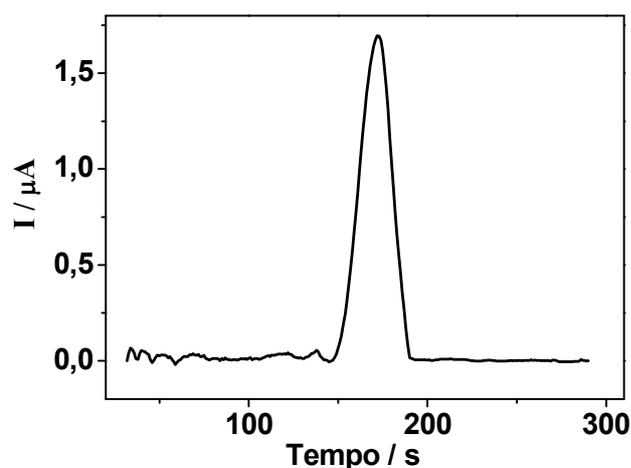


Figura 15 – Voltamograma de varredura linear do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para Bi(III) com variação de corrente em função do tempo.

No voltamograma da Figura 15, a linha base foi normalizada, e em seguida foi calculado a área referente ao pico do bismuto, entre 147 e 190 s, a qual corresponde à carga elétrica gerada neste processo, devido à relação $Q = \int It$, onde I é a corrente em ampère e t o tempo em segundos. Assim, obteve-se um valor de $Q = 3,86 \times 10^{-5}$ C, o qual é utilizado para calcular a quantidade de bismuto presente na superfície do eletrodo, através da lei de Faraday, a qual permite relacionar o número de mols de bismuto (n_{Bi}) com a carga:

$$N_{\text{Bi}} = Q/nF \quad (4)$$

em que n é o número de mols de elétrons na semi-reação do bismuto ($\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Bi}^0$) e F é a constante de Faraday ($F = 96485 \text{ C}$). Desta forma, a quantidade aparente de bismuto presente no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} é de $1,33 \times 10^{-10} \text{ mol}$ de Bi, e considerando a área geométrica do eletrodo ($A = 0,07 \text{ cm}^2$), a quantidade encontrada é de $1,90 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$.

Após a caracterização voltamétrica do Bi(III) incorporado na superfície dos eletrodos, foi avaliado o efeito que a adição de Bi(III) apresenta para a determinação voltamétrica de íons Pb(II), além de caracterizar qual o tipo de interação que ocorre entre chumbo e bismuto. Desta forma, foram pré-concentrados sobre a superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{film} íons Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ durante 5 minutos, em circuito aberto e sob agitação constante. Para efeito de comparação, utilizou-se também o EPCM/Bch_{int}. Os voltamogramas obtidos estão apresentados na Figura 16.

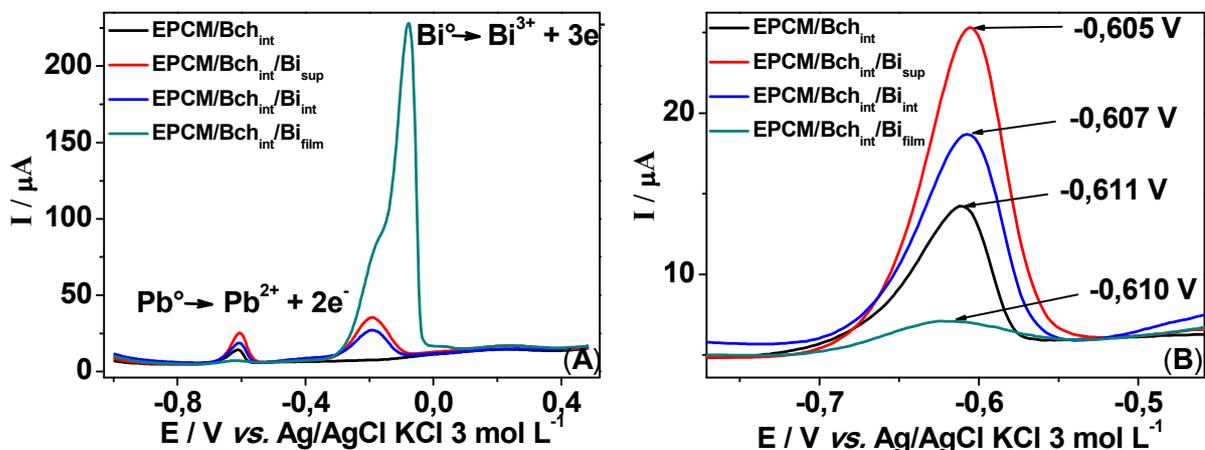


Figura 16 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPCM/Bch_{int}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{film} após pré-concentração de íons Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. (B) Detalhe dos voltamogramas apresentados em A, evidenciando a região do potencial de oxidação do chumbo.

Na Figura 16A, é possível observar os picos de corrente resultantes das reações de oxidação do chumbo e do bismuto em valores de potencial em torno de $-0,60 \text{ V}$ e $-0,20 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl KCl 3 mol L^{-1}), respectivamente. Também foi constatado que graças a esta diferença nos valores de potencial (aproximadamente $0,40 \text{ V}$), existe uma boa separação entre os picos de oxidação do bismuto e do chumbo, permitindo assim a identificação e quantificação individual destes metais.

Mesmo sendo um estudo preliminar, observa-se pela Figura 16B que a presença de bismuto no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} gera uma melhora significativa na resposta voltamétrica do Pb(II), quando comparado com o eletrodo sem bismuto (EPCM/Bch_{int}). Já no EPCM/Bch_{int}/Bi_{film} o sinal do chumbo apresentou um decréscimo em comparação com o EPCM/Bch_{int} devido a grande quantidade de bismuto depositado na superfície do eletrodo, o qual ocupa a maioria dos sítios de interação disponíveis no biochar, e dificulta assim a posterior pré-concentração de Pb(II), visto que a etapa de incorporação de chumbo é feita sem a aplicação de potencial.

A melhora na resposta da determinação de Pb(II) observada com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} está relacionada principalmente com a habilidade que o bismuto tem em formar uma espécie intermetálica com o chumbo. Isto pode ser evidenciado pelo sutil deslocamento do potencial de pico para valores menos negativos dos picos de oxidação referente ao chumbo obtidos pelos eletrodos contendo bismuto, como mostrado na Figura 16B. Estes deslocamentos para potenciais menos negativos estão relacionados com as forças atrativas geradas entre o chumbo e o bismuto, como discutido nos modelos teóricos apresentados por Mirceski e colaboradores [113, 114] e evidenciado no trabalho de Mardegan e colaboradores [115]. Assim, na sequência de reações abaixo é mostrado esta interação bismuto-chumbo, através de uma adaptação ao mecanismo de reações propostas por Wang e colaboradores [40]:



sendo que as reações 5 e 6 ocorrem simultaneamente durante a etapa de redução eletroquímica e a reação 7 refere-se a etapa de redissolução.

Com base nos resultados obtidos, fica evidenciada a potencialidade analítica do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} para a determinação de Pb(II), com uma significativa melhora na resposta voltamétrica deste metal.

4.3 CARACTERIZAÇÃO SUPERFICIAL DO EPCM/Bch E EPCM/Bch/Bi

Os processos eletroquímicos que ocorrem em um eletrodo de trabalho são fortemente dependentes das características da sua superfície. Quando o eletrodo é quimicamente modificado, torna-se fundamental o estudo do efeito destes modificadores na morfologia da superfície do eletrodo, além de como estes modificadores interagem com o analito.

4.3.1 Análises morfológicas por MEV

Para visualizar as características morfológicas do biochar e a distribuição do Bi(III) e do Pb(II) incorporados na superfície dos eletrodos e tentar encontrar alguma correlação entre o perfil morfológico da superfície e a melhora na resposta voltamétrica, análises de MEV foram realizadas no EPCM/Bch_{int} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} antes e após a pré-concentração de Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por 5 minutos. As análises foram feitas com elétrons retroespalhados, pois neste modo a diferença de contraste nas imagens indica também diferença na composição química, sendo que quanto maior a massa atômica do elemento, mais claro este aparecerá na imagem. Esta característica é extremamente útil para a visualização de íons pesados como o Bi(III) e Pb(II). As análises de MEV foram feitas sobre partículas de biochar presentes na superfície dos eletrodos estudados, sendo que as mesmas foram realizadas após a construção do EPCM/Bch_{int} (Figuras 17A e B), após a construção do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (Figuras 17C e D), após a pré-concentração do Pb(II) a superfície do EPCM/Bch_{int} (Figuras 17E e F) e após a pré-concentração e redução do Pb(II) ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (Figuras 17G e H).

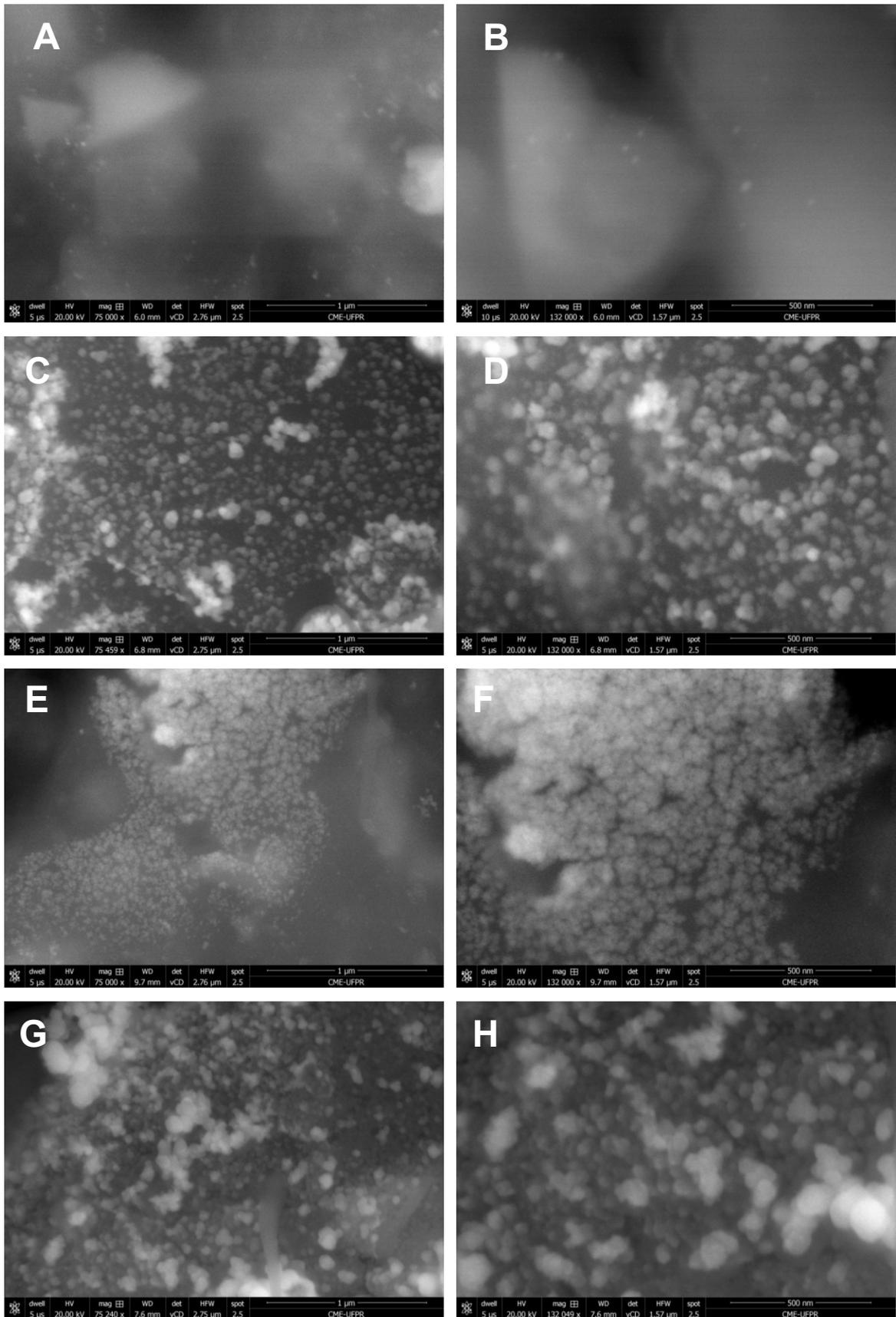


Figura 17 – Micrografias de MEV representativas da superfície do EPCM/Bch_{int} (A e B), EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (C e D), EPCM/Bch_{int} + Pb(II) (E e F) e EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} + Pb(II) (G e H). Ampliações de 75 kx em A, C, E e G; e de 132 kx em B, D, F e H.

Nas micrografias do EPCM/Bch_{int} (Figuras 17A e 17B), nota-se uma superfície totalmente homogênea, apenas com a presença de algumas partículas nanométricas correspondentes ao próprio material do biochar. Já para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (Figuras 17C e 17D) percebe-se uma grande quantidade de pontos claros distribuídos pela superfície do biochar, os quais correspondem a nanoestruturas de bismuto, sendo que a grande maioria delas encontram-se isoladas e uniformemente distribuídas, e algumas poucas na forma de aglomerados. A presença do bismuto na forma de nanoestruturas isoladas é preferível, pois se assemelha muito aos eletrodos recobertos com mercúrio, onde o metal está distribuído na superfície do eletrodo na forma de nanogotas [116]. Outra vantagem da presença de nanoestruturas de bismuto se deve a resposta eletroquímica do eletrodo, que é melhor quando comparada com estruturas maiores, tanto isoladas quanto na forma de aglomerados, como descrito por Svancara e colaboradores [117], os quais avaliaram a resposta de eletrodos contendo três fases de crescimento de cristais de bismuto: nanocristais isolados, aglomerados de nanocristais e cadeias de aglomerados cristalinos de vários micrometros de comprimento; sendo que a melhor resposta eletroquímica ocorreu no eletrodo contendo nanocristais isolados de bismuto em sua superfície.

Para o EPCM/Bch_{int} deixado em solução com Pb(II) (Figuras 17E e 17F), é possível observar a incorporação dos íons Pb(II) ao biochar, devido a presença de inúmeros aglomerados de cor cinza claro, comprovando a capacidade do biochar em pré-concentrar chumbo em sua superfície. Finalmente, para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi pré-concentrado Pb(II) (Figuras 17G e 17H), visualmente não é possível diferenciar os íons Bi(III) dos íons Pb(II), pois como o peso atômico destes metais é muito próximo, o contraste na imagem também fica similar. Porém, é possível observar um aumento no tamanho das estruturas, quando comparadas com as formas individuais de bismuto e chumbo presentes no eletrodo, e de um espaço menor entre as estruturas nanométricas de bismuto, devido ao preenchimento destes espaços com chumbo durante a etapa de pré-concentração.

Com o intuito de estimar o diâmetro médio das nanoestruturas de bismuto incorporadas nos eletrodos, micrografias de MEV foram obtidas da superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, e utilizadas para obter as medidas do bismuto presente no eletrodo. O diâmetro médio das nanoestruturas foi obtido através da medida manual de mais de 500 estruturas, empregando ferramentas de medidas do próprio *software*

do MEV utilizado na obtenção das micrografias. A Figura 18 mostra o gráfico de dispersão de tamanho para o bismuto incorporado ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}.

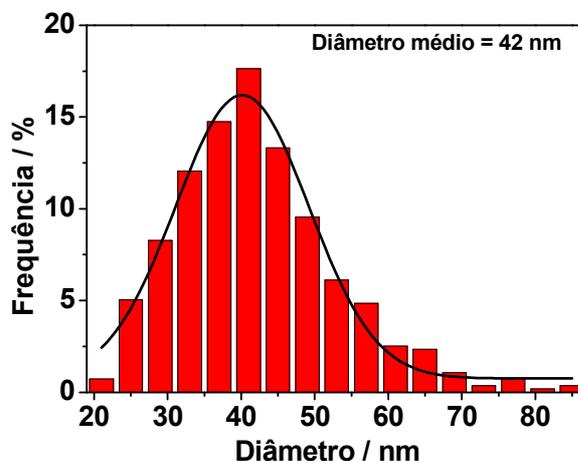


Figura 18 – Gráfico de distribuição de tamanho das nanoestruturas de bismuto incorporadas na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}.

Todas as nanoestruturas de bismuto incorporadas ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} apresentaram um diâmetro entre 20 e 87 nm, o que aumenta a similaridade com os eletrodos modificados com mercúrio, visto que são relatadas gotas com diâmetros menores que 100 nm [116]. Observando a distribuição de tamanho das nanoestruturas, verifica-se que 91,5% possuem diâmetro entre 24 e 59 nm e que o diâmetro médio encontrado está em 42 nm. Os valores obtidos para a maioria das estruturas de bismuto presentes no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (24-59 nm) coincidem com o tamanho das estruturas de bismuto na forma de partículas ou pó empregadas em outros estudos [118-120]. Já Lee e colaboradores [121] empregaram eletrodos de pasta de carbono modificados com bismuto na forma de pó com 45,5; 90,2 e 282,1 nm de diâmetro para a determinação de Zn(II), Cd(II) e Pb(II), sendo que os menores limites de detecção foram obtidos para o eletrodo modificado com bismuto de 45,5 nm de diâmetro, muito próximo ao diâmetro médio das nanoestruturas incorporadas ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, que foi de 42 nm.

4.3.2 Análise química elementar por EDS

Medidas de EDS fornecem informações a respeito da composição química elementar das amostras analisadas. Esta técnica se baseia na incidência de um

feixe de elétrons na amostra, o que promove a excitação dos elétrons das camadas internas e a geração de raios-X característicos de cada elemento. Análises de EDS foram feitas no EPCM/Bch_{int} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com e sem Pb com o objetivo de caracterizar os elementos que compõe o biochar, confirmar a presença de bismuto e/ou chumbo após a incorporação na superfície dos eletrodos e ainda verificar a interação entre o bismuto e o chumbo. As análises de EDS feitas nos eletrodos são mostradas na Figura 19, sendo os espectros 1 e 2 referentes ao EPCM/Bch_{int} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, respectivamente, antes da pré-concentração de Pb(II). Já os espectros 3 e 4 foram obtidos na superfície do EPCM/Bch_{int} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, respectivamente, após passarem por pré-concentração de Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por 5 min., sendo que o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com chumbo pré-concentrado foi analisado após passar pela etapa de redução, visando assim analisar a interação entre Bi e Pb que ocorre nesta etapa.

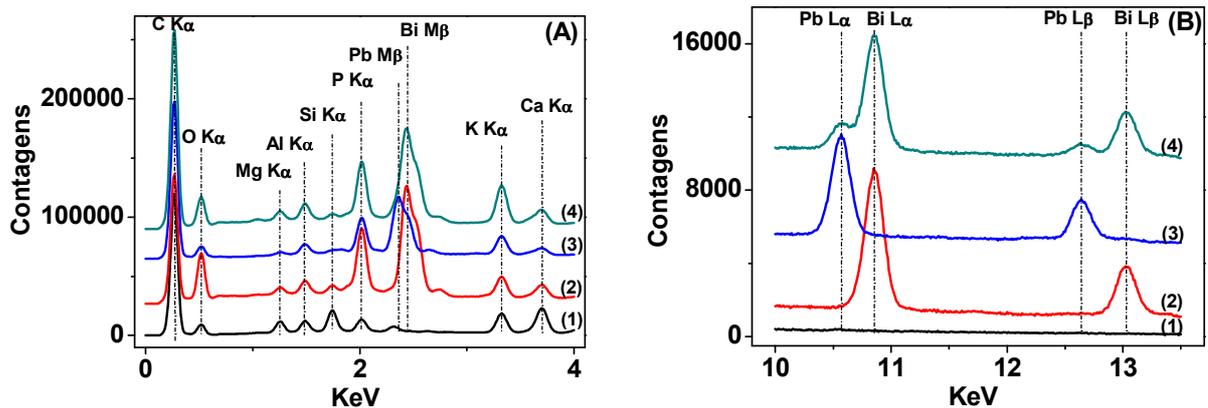


Figura 19 - Espectros de EDS referentes ao EPCM/Bch_{int} (1), EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (2), EPCM/Bch_{int} + Pb (3) e EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} + Pb (4), para o intervalo de 0,0 – 4,0 keV em A e de 10,0 – 13,5 keV em B.

A análise de EDS para o EPCM/Bch_{int} (espectro 1), apresentou os elementos presentes no biochar, como é possível observar na parte inicial do seu espectro (Figura 19A), o qual mostra uma grande concentração de C, devido a matéria-prima do qual foi produzido, além de porções significativas de O, Mg, Al, Si, P, K e Ca; e ainda uma pequena quantidade de Fe não mostrado na Figura 19A. A análise no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} comprovou a presença de bismuto na superfície do eletrodo, com um pico característico de Bi M α em 2,44 keV, assim como ficou confirmado a presença de chumbo no EPCM/Bch_{int} que foi deixado em solução de pré-concentração, com um pico de Pb M α em 2,36 keV. Por fim, para a análise do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com Pb(II) incorporado, não foi possível identificar separadamente

o chumbo do bismuto analisando os picos das camadas $M\alpha$ de cada elemento, visto que suas energias diferem apenas alguns elétrons-volt uma da outra e, assim ocorre a sobreposição dos picos, como pode ser observado no pico do espectro 4, em 2,43 keV (Figura 19A), o qual apresentou um alargamento para a região de energia correspondente ao $Pb\ M\alpha$. Para ser possível a identificação individual do chumbo e do bismuto no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com Pb(II) incorporado, foi preciso monitorar os picos menos intensos das camadas $L\alpha$ e $L\beta$ destes metais, pois estes possuem uma boa separação, com valores de 10,57; 10,85; 12,64 e 13,02 keV para $Pb\ L\alpha$, $Bi\ L\alpha$, $Pb\ L\beta$ e $Bi\ L\beta$, respectivamente. Assim, observando a Figura 19B, fica claro a presença de Pb e de Bi no espectro 4, confirmando desta forma a pré-concentração de íons Pb(II) no presente eletrodo e a sugerindo a interação (após a etapa de redução) entre os metais.

Visando complementar as informações obtidas pelas análises de EDS e visualizar a distribuição e interação do Bi do Pb na superfície do eletrodo, um mapeamento químico foi realizado no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração de Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ por 5 minutos e redução em -1V por 120 s. A Figura 20 mostra os mapas químicos obtidos para o Bi e para o Pb, além de uma imagem de MEV utilizando elétrons retroespalhados como forma de comparação.

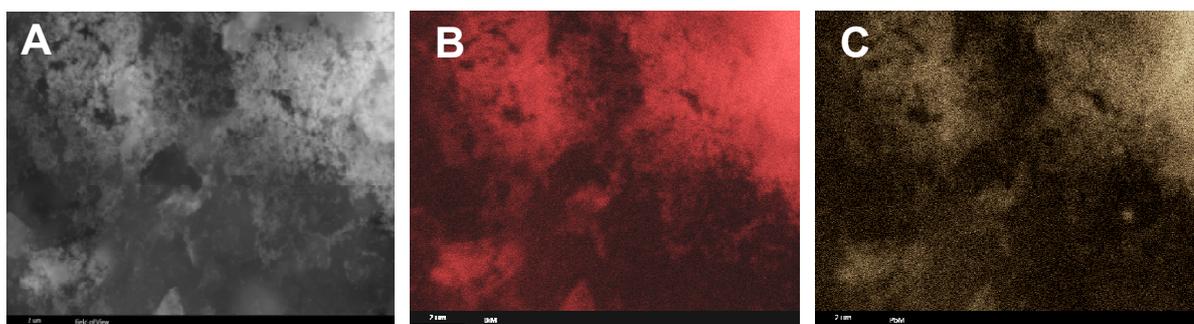


Figura 20 – (A) Micrografia de MEV representativa da superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} + Pb(II) com ampliação de 15 kx. (B) Mapa químico do Bi e (C) mapa químico do Pb. Imagens B e C obtidas na mesma região da micrografia A.

No mapa químico obtido para o Bi (Figura 20B), as regiões em vermelho correspondem ao bismuto incorporado na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}. É possível observar a concordância entre a distribuição do Bi mostrado na Figura 20B (regiões vermelhas) e as regiões claras presentes na micrografia de MEV (Figura 20A), confirmando assim a possibilidade de utilização das micrografias de MEV obtidas com elétrons retroespalhados para a visualização de metais pesados. Já na Figura

20C, as regiões em marrom indicam a presença do chumbo pré-concentrado na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, sendo que tais regiões coincidem com as “manchas” claras apresentadas na micrografia da Figura 20A e principalmente, concordam com as regiões obtidas para o mapeamento do bismuto, o que sugere a interação entre estes metais após as etapas de pré-concentração do chumbo e redução eletroquímica.

4.4 MECANISMOS DE INTERAÇÃO BIOCHAR-BISMUTO-CHUMBO

Com base na caracterização do biochar por FTIR, no perfil voltamétrico, nas imagens de MEV, nos resultados de EDS e no mapeamento químico é possível sugerir, para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, mecanismos de interação entre o biochar e os íons investigados para as etapas de modificação com bismuto, pré-concentração de chumbo (ambas em circuito aberto) e de redução eletroquímica. Tais mecanismos baseiam-se na proposta apresentada por Lu e colaboradores [122], que estudaram a interação entre o biochar e Pb²⁺. Nas etapas de modificação com bismuto e pré-concentração de chumbo, ambas ilustradas na Figura 21A, tanto o bismuto quanto o chumbo se depositam preferencialmente na superfície do biochar, através dos seguintes fenômenos:

- (1) troca catiônica, onde ocorre a liberação de cátions ligados aos grupos funcionais ou óxidos minerais presentes no biochar, com posterior interação destes com o Bi ou com o Pb;
- (2) complexação do Bi e do Pb com os grupos funcionais livres do biochar, tais como carboxilas e hidroxilas;
- (3) outras formas de interação, como adsorção física e precipitação superficial.

Após a incorporação de Bi e pré-concentração de Pb na superfície do eletrodo, é realizada a etapa de redução eletroquímica, a qual é mostrada na Figura 21B. Nesta etapa, ocorre a aplicação de um potencial negativo, fazendo com que o bismuto e o chumbo presentes na superfície do biochar passem para o estado fundamental (Bi⁰ e Pb⁰) formando uma espécie intermetálica (Bi-Pb). A interação entre bismuto e chumbo melhora a transferência eletrônica durante a etapa de redissolução, fazendo com que a determinação voltamétrica de chumbo em eletrodos contendo bismuto apresentem melhores resultados.

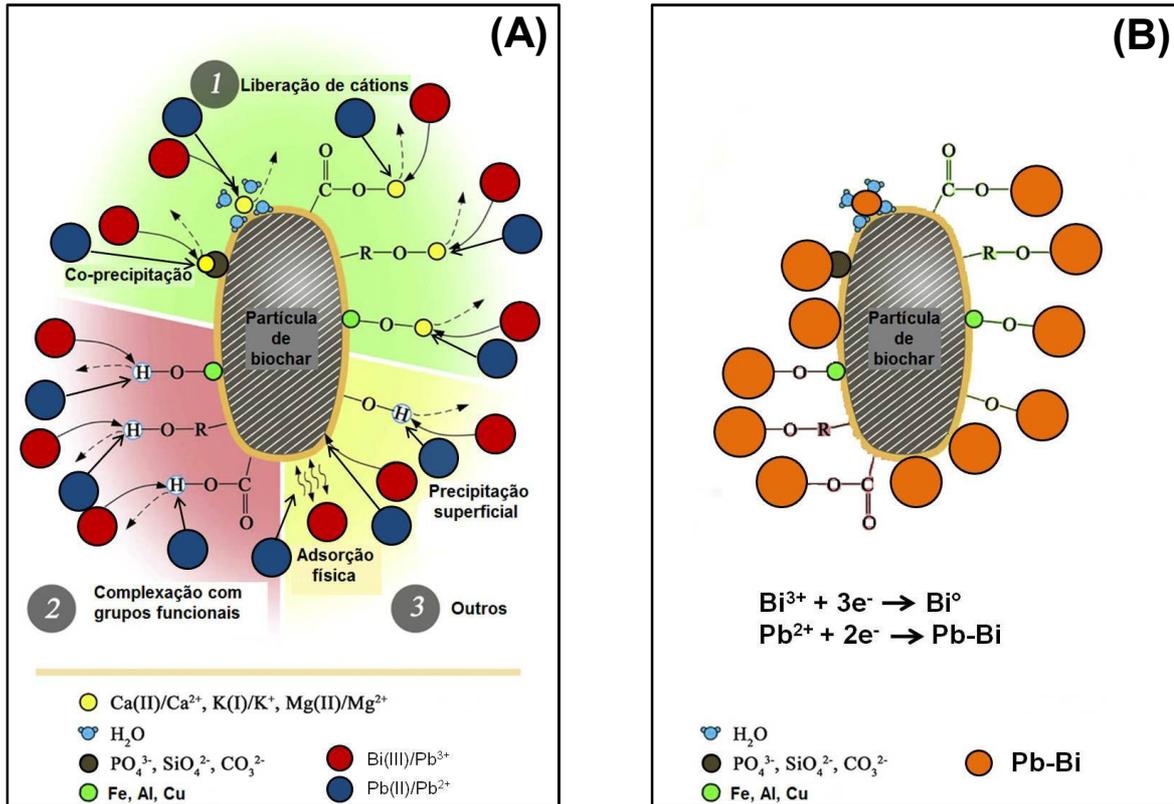


Figura 21 - (A) Mecanismos de interação entre o biochar, íons bismuto e chumbo para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, onde os símbolos ● e ● representam a etapa de modificação superficial com bismuto e a etapa de pré-concentração de chumbo, respectivamente. (B) Formação da espécie intermetálica Pb-Bi ● através de redução eletroquímica. Adaptado de Lu e colaboradores [122].

A contribuição de cada mecanismo na capacidade do biochar em incorporar chumbo foi avaliada por Lu e colaboradores [122]. Os estudos em pH 5 mostraram que os fenômenos de troca catiônica e co-precipitação em óxidos minerais responderam pela incorporação de 56,7% do chumbo ao biochar. Já a complexação com grupos funcionais livres, como carboxilas e hidroxilas tiveram uma contribuição de 38,2% e os outros fenômenos superficiais tais como adsorção física e precipitação superficial responderam por apenas 5,1% do chumbo incorporado ao biochar.

4.5 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ANALÍTICOS COM O EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}

A análise eletroquímica de chumbo utilizando eletrodos modificados com biochar e bismuto se baseia na interação entre os íons Pb(II) presente em solução com o biochar e o Bi(III) incorporado na superfície do eletrodo. Para os estudos de

otimização dos parâmetros analíticos relativos a determinação voltamétrica de Pb(II) empregando eletrodos modificados com biochar e bismuto foi adotado o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, pois os parâmetros analíticos são estudados quando o bismuto e o biochar já estão presentes na superfície do eletrodo, promovendo efeitos semelhantes tanto para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} quanto para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}. Assim, para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}, será avaliado apenas o tempo de incorporação de bismuto a superfície do biochar, visto que essa é a única etapa que diferencia os dois eletrodos a base de bismuto propostos neste trabalho.

Desta forma, diversos parâmetros devem ser estudados e otimizados para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, tais como: composição, concentração e pH das soluções, quantidade dos modificadores, tempo de incorporação das espécies de interesse e parâmetros instrumentais. Em todos os estudos de otimização, os efeitos foram avaliados com relação à intensidade do sinal de oxidação do chumbo e/ou bismuto.

4.5.1 Estudos envolvendo a solução de leitura

Durante uma medida voltamétrica, é necessário que o pH da solução em que os eletrodos estão imersos mantenha-se constante e que as espécies que constituem esta solução não realizem interações que prejudiquem a determinação do analito presente na superfície do eletrodo. Desta forma, o primeiro parâmetro avaliado para a solução de leitura foi a composição do meio, quando foram estudadas soluções de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ e o tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹, ambas em pH 4,5, sendo que em cada solução foi adicionado KNO₃ de modo que a força iônica ficassem em 1,0 mol L⁻¹. Como forma de comparação foi avaliado também uma solução contendo apenas KNO₃ 1,0 mol L⁻¹, com pH inicial de 4,5. Em todos os casos, foi utilizado o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi pré-concentrado Pb(II) 5,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ por 5 min, sendo os resultados mostrados na Figura 22.

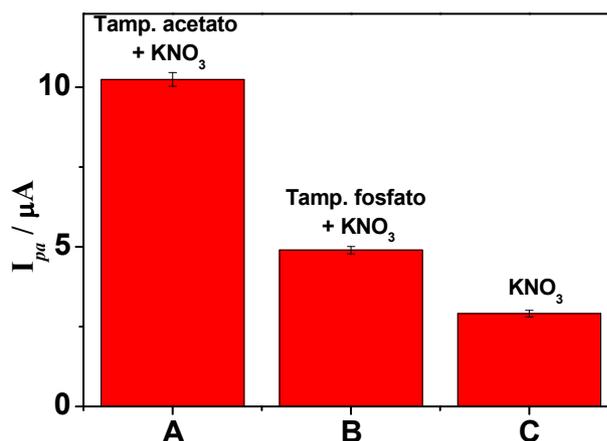


Figura 22 – Variação da corrente de pico anódica para Pb(II) $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ obtida com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de voltamogramas de pulso diferencial. Leitura em (A) tampão acetato 0,1 mol L⁻¹ + KNO₃ 0,9 mol L⁻¹, (B) tampão fosfato 0,1 mol L⁻¹ + KNO₃ 0,9 mol L⁻¹, (C) KNO₃ 1,0 mol L⁻¹. (n = 3).

A menor intensidade de corrente para Pb(II) ocorreu em solução contendo apenas KNO₃, em grande parte devido a mudança de pH durante a medida. Entre os dois tampões, a resposta foi duas vezes maior para o tampão acetato, visto que as espécies de fosfato tem uma tendência maior em formar complexos estáveis com o Pb(II), como é possível observar nos valores das constantes de estabilidade para as espécies de fosfato, que são de logK: 15,48 para PbHPO₄ e de logK: 21,07 para PbH₂PO₄⁺ [123]. Em contrapartida, o acetato possui valores menores, sendo de logK: 2,15 para Pb(Ac)⁺ e de logK: 3,18 para Pb(Ac)₂. Desta forma, medidas de chumbo feitas em solução de leitura composta por tampão acetato apresentam melhores respostas, visto a baixa tendência que o chumbo tem em ser complexado por íons acetato.

As constantes de estabilidade para formação de complexos entre íons acetato e Pb(II) são baixas, mas não desprezíveis e assim, a concentração do tampão acetato pode influenciar na formação destes complexos e conseqüentemente afetar a resposta voltamétrica do chumbo. Por isso, o efeito da concentração do tampão acetato na solução de leitura foi avaliado na faixa entre 0,01 – 0,50 mol L⁻¹, utilizando EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com Pb(II) $5,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ previamente pré-concentrado em sua superfície (Figura 23).

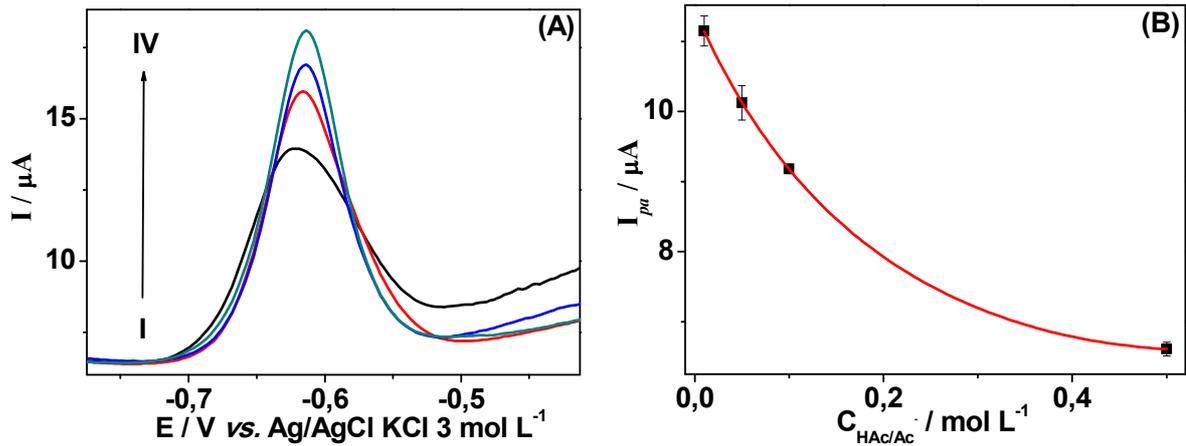


Figura 23 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos para Pb(II) $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em solução contendo tampão acetato (I) 0,50; (II) 0,10; (III) 0,05; (IV) 0,01 mol L^{-1} e ajuste de força iônica em 1,0 mol L^{-1} com KNO_3 . (B) Perfil dos valores de corrente obtidos em A. ($n = 3$).

Como pode ser observado na Figura 23, à medida que a concentração do tampão acetato aumenta de 0,01 para 0,50 mol L^{-1} , diminui a resposta voltamétrica para o chumbo. Isto se deve ao aumento na complexação do Pb(II) em concentrações maiores dos íons acetato presentes em solução, como mostrado nos estudos de Baldrianova e colaboradores [124, 125], os quais utilizaram eletrólitos contendo 0,10 e 0,01 mol L^{-1} de tampão acetato, além de um eletrólito sem a presença do tampão acetato e avaliaram os efeitos destes eletrólitos para a determinação de Pb^{2+} e Cd^{2+} por voltametria de redissolução anódica, obtendo a melhor resposta em eletrólito contendo tampão acetato 0,01 mol L^{-1} .

Para evitar ou minimizar os efeitos de migração (alta corrente de fundo devido ao movimento de partículas carregadas ao longo da solução pela influência de um campo elétrico), diminuir a resistência e manter constante a força iônica da solução de leitura, é adicionado a esta solução um sal inerte em excesso. No presente trabalho foi utilizado KNO_3 como sal inerte, sendo empregada nos primeiros estudos uma concentração de 0,9 mol L^{-1} na solução de leitura. Porém, com o intuito de avaliar a possibilidade de diminuir a concentração deste sal inerte sem afetar a resposta voltamétrica para o Pb(II), variou-se a concentração de KNO_3 na solução de leitura entre 0,10 – 1,00 mol L^{-1} , e monitorou-se a resposta para Pb(II) $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (Figura 24).

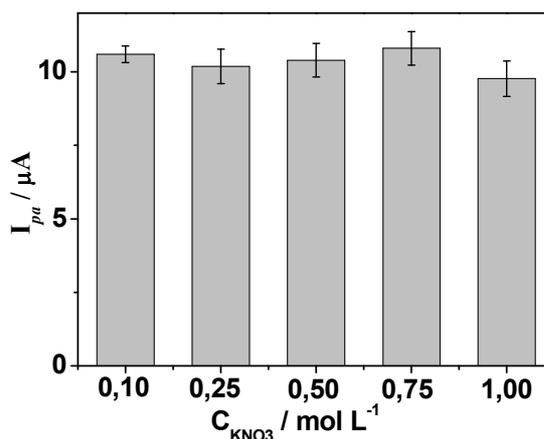


Figura 24 – Variação da corrente de pico anódica para Pb(II) $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em soluções de leitura de tampão acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e KNO_3 $0,10$; $0,25$; $0,50$; $0,75$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$. ($n = 3$).

Mesmo variando a concentração de KNO_3 presente na solução de leitura entre $0,10$ e $1,00 \text{ mol L}^{-1}$, os valores de corrente para Pb(II) obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (Figura 24) não sofreram alterações significativas, provavelmente devido ao fato dos íons chumbo já estarem na superfície do eletrodo, assim efeitos migracionais não afetam de forma considerável a medida. Estes resultados indicam que uma concentração de KNO_3 em $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ já é suficiente para minimizar os efeitos capacitivos e aqueles relacionados com resistência elétrica da solução de leitura, não sendo necessário utilizar concentrações maiores de KNO_3 . Como forma de prevenir a mudança na força iônica, Sosa e colaboradores [126] também utilizaram soluções de leitura contendo KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em seus estudos, os quais tinham por objetivo a determinação de Pb(II) e Cd(II) utilizando um eletrodo impresso modificado com bismuto.

Outro parâmetro que afeta a determinação voltamétrica de Pb(II) é o pH da solução de leitura, visto que a concentração de H^+ presente no meio influencia na estabilidade da interação entre o analito e a superfície do eletrodo, o que reflete diretamente na resposta eletroquímica do analito. Assim, visando avaliar a efeito do pH durante a etapa de redução eletroquímica e redissolução anódica, soluções de leitura contendo ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e KNO_3 $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ com valores de pH entre $2,0$ e $7,0$ foram utilizadas para a determinação de Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ pré-concentrado na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (Figura 25).

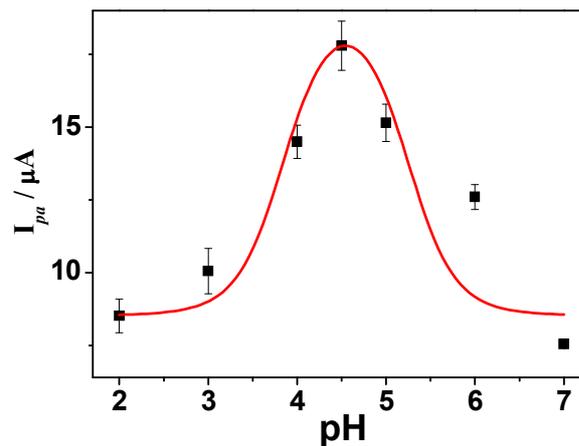


Figura 25 – Variação da corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ obtidas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de voltamogramas de pulso diferencial obtidos em soluções de leitura com pHs 2,0; 3,0; 4,0; 4,5; 5,0; 6,0; 7,0. (n = 3).

Como mostrado na Figura 25, à medida que os valores de pH aumentam a partir de 2,0 a corrente anódica obtida para o Pb(II) também cresce, alcançando um valor máximo em pH 4,5 [127, 128]. Já em valores de pH superiores a 4,5, a resposta voltamétrica para o Pb(II) decresce progressivamente. Este comportamento provavelmente se deve as interações eletrostáticas entre os íons Pb(II) e a superfície do biochar (Figura 21), visto que estas interações envolvem íons H^+ e são elas as responsáveis pela maior parte do Pb(II) acumulado na superfície do biochar durante a etapa pré-concentração (8). Os íons H^+ também estão presentes durante as etapas de redução eletroquímica (9) e redissolução anódica (10), conforme mostrado a seguir:

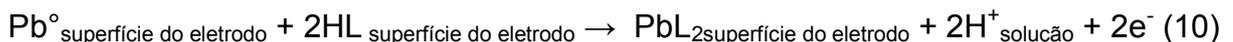
- Etapa de pré-concentração



- Etapa de redução eletroquímica



- Etapa de redissolução



onde HL representa os sítios ligantes presentes na superfície do biochar e com os quais os íons chumbo interagem.

Considerando que o estudo dos valores de pH da solução de leitura tem efeito nas etapas de redução eletroquímica e redissolução anódica, e que de acordo com

os mecanismos nas reações 9 e 10 apresentadas acima, íons H^+ são requeridos durante estas etapas, a redução de chumbo e o processo de redissolução são favorecidos com a presença de H^+ na solução [129-131]. Assim, um pH em torno de 4,5 possui uma concentração adequada de H^+ para a determinação voltamétrica de chumbo. Já em valores de pH abaixo de 4,5 ocorre a dissociação do chumbo complexado na superfície do biochar, devido a alta concentração de íons H^+ . Finalmente, em valores de pH maior que 4,5, a baixa concentração de H^+ presente na solução de leitura compromete as etapas de redução eletroquímica e redissolução anódica, fazendo com que a resposta voltamétrica do chumbo seja prejudicada. Desta forma, as características da solução de leitura que será utilizada para os próximos estudos é mostrada na Tabela 4:

Tabela 4 – Parâmetros estudados com seus respectivos valores otimizados para a solução de leitura.

Parâmetro	Faixa estudada	Valor otimizado
Composição do eletrólito	Tampão acetato, tampão fosfato e KNO_3	Tampão acetato
Concentração do tampão acetato	0,01 – 0,10 mol L ⁻¹	0,01 mol L ⁻¹
Concentração de KNO_3	1,00 – 0,10 mol L ⁻¹	0,10 mol L ⁻¹
pH	2,0 – 7,0	4,5

4.5.2 Estudos relacionados ao eletrodo de trabalho

O biochar e o bismuto são os materiais que conferem ao eletrodo de pasta de carbono uma alta capacidade de pré-concentração e uma melhora na resposta voltamétrica para chumbo, respectivamente. Desta forma, os próximos estudos têm por objetivo avaliar as melhores condições de utilização destes modificadores para a construção do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}. Inicialmente foi verificado a efeito do pH da solução contendo íons bismuto(III) para a modificação do EPCM/Bch_{int}, visto que este parâmetro influencia diretamente na forma como o bismuto está presente em solução e na eficiência da incorporação deste metal a superfície do biochar. Desta forma, prepararam-se soluções de Bi(III) $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ em HNO_3 entre os valores de pH de 0,5 a 2,0, as quais foram utilizadas para incorporar Bi(III) nos EPCM/Bch_{int} através da estratégia de modificação superficial, que se procedeu por 5 minutos, em

circuito aberto e sob agitação controlada. Os perfis voltamétricos dos EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} podem ser observados na Figura 26.

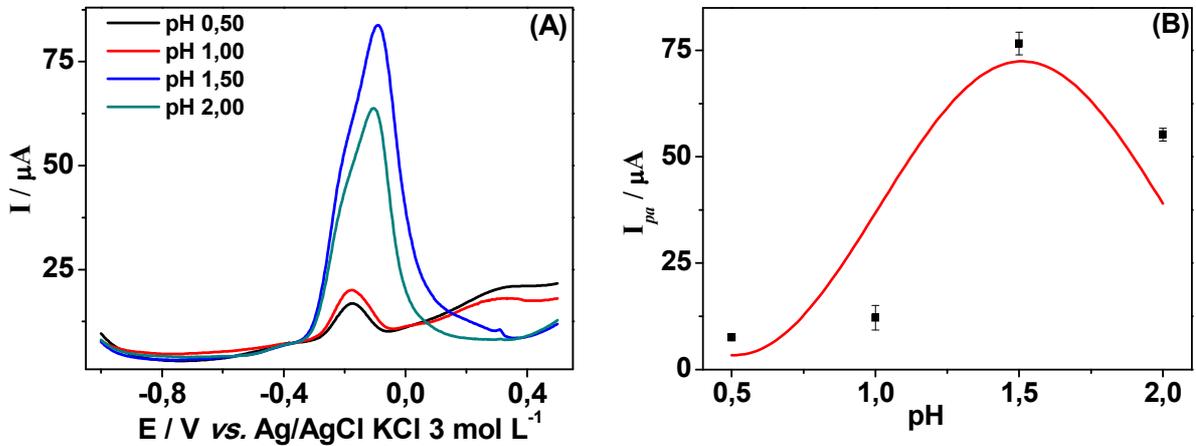


Figura 26 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após incorporação de Bi(III) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a partir de soluções com pH 0,5; 1,0; 1,5; 2,0. (B) Variação da corrente de pico anódica em função do pH utilizado na etapa de incorporação de íons Bi(III). (n = 3).

Em pH 0,5 e 1,0 a resposta voltamétrica para o bismuto apresentou-se muito baixa, com pouca incorporação de Bi(III) ao eletrodo, devido a forte competição entre os íons Bi(III) e o H⁺ pelos sítios de interação presentes na superfície do biochar. Em pH 1,5 foi obtida a maior corrente anódica para o bismuto, com uma grande incorporação na superfície do eletrodo devido a menor concentração de íons H⁺ presentes em solução. Já em pH 2,0 ocorreu uma diminuição na resposta voltamétrica, pois neste pH inicia-se o processo espontâneo de hidrólise do bismuto em solução, com a formação de um precipitado branco [28], como pode ser observado nas reações:



ou



Desta forma, soluções de Bi(III) em pH em torno de 1,5 devem ser utilizadas para a incorporação de bismuto na superfície do biochar.

O biochar é o modificador que confere ao eletrodo a capacidade de incorporação de Bi(III) e Pb(II) sem a aplicação de potencial. Assim, uma variação na quantidade de biochar adicionada na pasta de carbono influencia nesta

capacidade de incorporação e conseqüentemente na resposta do eletrodo para íons bismuto e chumbo. Portanto, com o intuito de avaliar a melhor proporção biochar/grafite, foram preparadas pastas de carbono contendo entre 0 e 45% (m/m) de biochar. Posteriormente, foi feita a incorporação superficial de Bi(III) e em seguida foram obtidos os voltamogramas destes eletrodos (Figura 27A). Novos voltamogramas também foram obtidos com os eletrodos contendo Bi(III) e diferentes quantidades de biochar após pré-concentração de Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 27B).

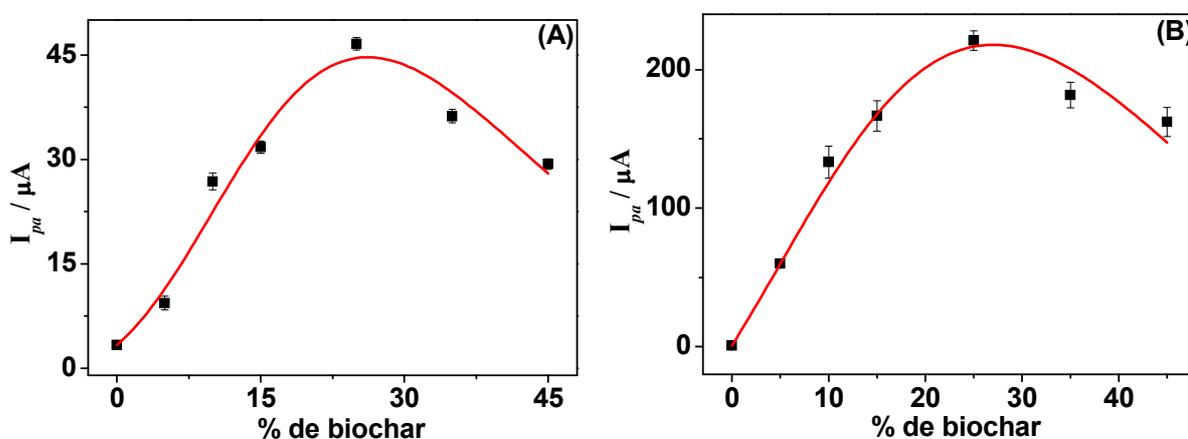


Figura 27 – Variação da corrente de pico anódica para (A) Bi(III) e (B) Pb(II) obtidas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} contendo 0, 5, 10, 15, 25, 35 e 45% de biochar a partir de voltamogramas de pulso diferencial. (n = 3).

O biochar utilizado neste trabalho foi produzido por pirólise a 300°C , pois segundo estudo realizado por Kim e colaboradores [110], nesta temperatura a concentração de grupos funcionais é maior, o que conseqüentemente reflete em uma maior capacidade de incorporação de íons metálicos. Porém, nesta temperatura, o biochar tem como constituinte básico carbono amorfo, o qual não é condutor elétrico. Assim, a substituição de parte do grafite (material que confere a condutividade elétrica ao eletrodo) por biochar, irá diminuir a condutividade do eletrodo, mas em contrapartida, aumentará a capacidade de incorporação de Bi(III) e Pb(II). Desta forma, a Figura 27A e 27B mostram um acréscimo das respostas para Bi(III) e Pb(II) até 25% de biochar, devido ao aumento da capacidade de acumulação de bismuto e chumbo a superfície do eletrodo. Porém, em valores maiores de 25%, as respostas começam a diminuir, visto que o aumento da capacidade de incorporação de Bi(III) e Pb(II) não consegue compensar a queda na condutividade elétrica do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}. A adição de 25% (m/m) de um modificador não

condutor ao eletrodo de pasta de carbono também foi utilizada por Rajawat e colaboradores [132], os quais estudaram a adição de nanofibras de celulose ao eletrodo de pasta de carbono na faixa entre 5 e 40% (m/m), e alcançaram a melhor resposta para a determinação de Pb(II) e Cd(II) com 25% (m/m) do modificador.

Como demonstrado nos estudos preliminares, a presença de bismuto na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} melhora significativamente a resposta voltamétrica do Pb(II). Porém, esta resposta é dependente da quantidade de bismuto que é incorporado na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, sendo que esta quantidade pode ser controlada através do tempo com que o EPCM/Bch_{int} fica imerso na solução de Bi(III). Assim, um estudo para avaliar qual o melhor tempo para a incorporação de bismuto ao EPCM/Bch_{int} foi feito com uma solução de Bi(III) $3,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, na qual os eletrodos ficaram imersos entre 15 e 300 s, em circuito aberto e sob agitação constante. Em seguida, foram registrados voltamogramas para avaliar a quantidade de bismuto presente nestes eletrodos (Figura 28A). Como o objetivo principal é a determinação de chumbo, novos voltamogramas foram obtidos após a pré-concentração de Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ nos EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} avaliados anteriormente, para observar como a quantidade de bismuto incorporado nos eletrodos afeta a resposta do Pb(II) (Figura 28B).

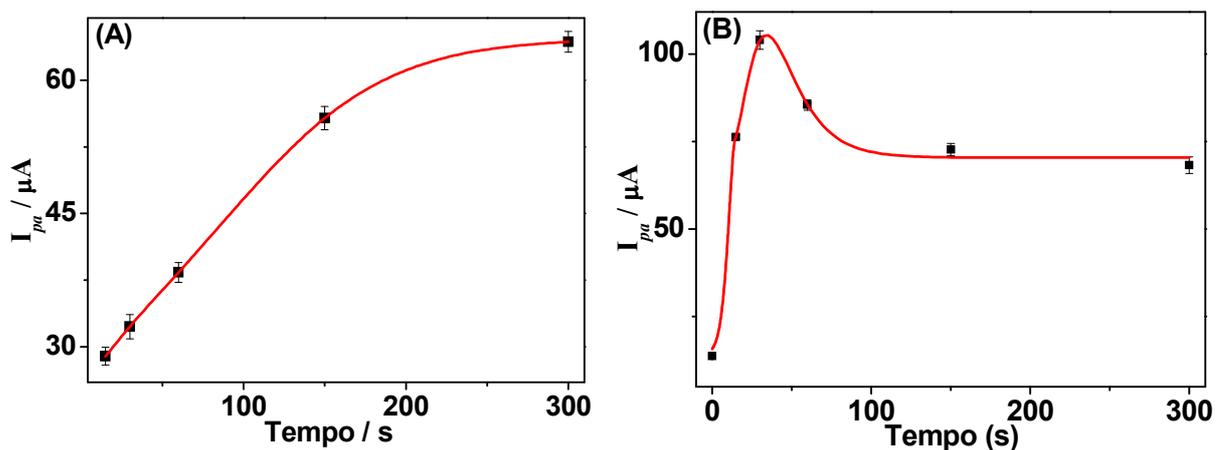


Figura 28 – Variação da corrente de pico anódica obtida por voltametria de pulso diferencial para (A) Bi(III) e (B) Pb(II). Medidas feitas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi incorporado Bi(III) por 15, 30, 60, 150 e 300 s. (n = 3).

A Figura 28A mostra um aumento linear dos valores de corrente de oxidação do bismuto à medida que os tempos de incorporação passam de 15 para 150 s. Com 300 s de incorporação, a corrente obtida sugere um início da saturação da

capacidade do eletrodo em incorporar os íons Bi(III). Como observado em outros trabalhos [133-136], nem sempre é desejável saturar o eletrodo com Bi(III), visto que isso pode diminuir a resposta para Pb(II). Este efeito pode ser observado na Figura 28B, a qual mostra uma diminuição na resposta para Pb(II) em tempos superiores a 30 s de incorporação de Bi(III). Este comportamento se deve a forma como o Pb(II) é pré-concentrado no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, ou seja, baseando-se na interação entre os íons Pb(II) e os sítios ativos presentes na superfície do biochar. Assim, é possível sugerir que nos tempos maiores de incorporação de Bi(III) (> 30 s), a maioria dos sítios do biochar estão ligados com o bismuto, e poucos estão disponíveis para a interação com o chumbo, fazendo com que a pré-concentração de chumbo no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} seja menor.

Portanto, após o desenvolvimento dos estudos para otimização no emprego do bismuto e do biochar, a modificação do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} será feita de acordo com os valores otimizados mostrados na Tabela 5:

Tabela 5 – Parâmetros estudados com seus respectivos valores otimizados para o eletrodo de trabalho.

Parâmetro	Faixa estudada	Valor otimizado
pH da solução de Bi(III)	0,5 – 2,0	1,5
Porcentagem de biochar	0 – 45%	25%
Tempo de incorporação de Bi(III)	15 – 300 s	30s

4.5.3 Efeito da solução de pré-concentração

A acumulação dos íons Pb(II) na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} ocorre durante a etapa de pré-concentração, e para que esta seja bem sucedida, os íons chumbo devem estar preferencialmente na sua forma livre e ficar em contato com a superfície do eletrodo por um determinado tempo. Assim, nesta etapa de otimização do método proposto, foram estudados o pH e a concentração da solução de ácido acético/acetato de sódio, além do tempo de pré-concentração do Pb(II) ao eletrodo.

O primeiro parâmetro avaliado foi o pH da solução de pré-concentração, visto que a forma como o chumbo está presente na solução de pré-concentração (livre ou complexado) depende do valor de pH. Desta forma, soluções de ácido

acético/acetato de sódio com concentração total de $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas e ajustadas nos valores de pH entre 3,0 e 8,0; sendo que cada uma delas continha $\text{Pb(II)} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Foi utilizado o $\text{EPCM/Bch}_{\text{int}}/\text{Bi}_{\text{sup}}$ onde ocorreu a pré-concentração de Pb(II) por 5 minutos, em circuito aberto e sob agitação constante. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 29.

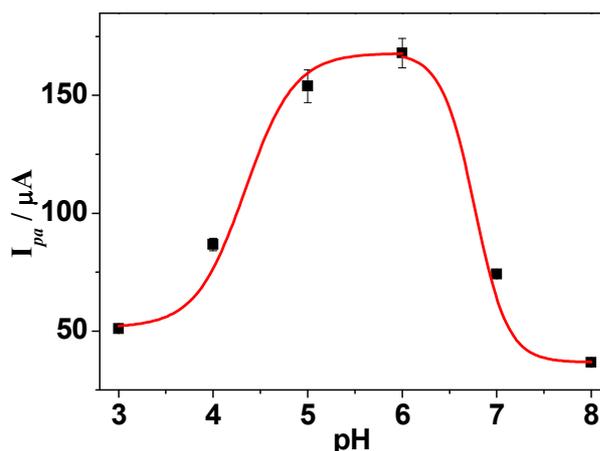


Figura 29 – Variação da corrente de pico anódica obtida por voltametria de pulso diferencial com $\text{EPCM/Bch}_{\text{int}}/\text{Bi}_{\text{sup}}$ onde foi pré-concentrado $\text{Pb(II)} 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em soluções de ácido acético/acetato de sódio com valores de pH de 3,0; 4,0; 5,0; 6,0; 7,0 e 8,0. ($n = 3$).

Com base nos resultados apresentados na Figura 29, nota-se uma forte dependência entre o pH de pré-concentração e a incorporação de Pb(II) ao eletrodo. As intensidades de corrente de pico anódica aumentam a medida que os valores de pH tornam-se maiores, alcançando valores máximos entre pH 5,0 e 6,0. A partir do pH 6,0, as respostas voltamétricas decrescem e valores muito baixos são verificados em pH 8,0. Este comportamento se deve a forte competição do Pb(II) com os íons H^+ em valores baixos de pH e a formação de hidróxidos de chumbo em valores altos de pH. Para melhor exemplificar este comportamento, um diagrama de distribuição de espécies de chumbo em relação ao pH do meio foi construído (Figura 30), tendo por base os valores das constantes de estabilidade entre o Pb^{2+} e o OH^- descritos na literatura [123], sendo de $\log K$: 6,3 para PbOH^+ , $\log K$: 10,9 para Pb(OH)_2 e $\log K$: 13,7 para Pb(OH)_3^- .

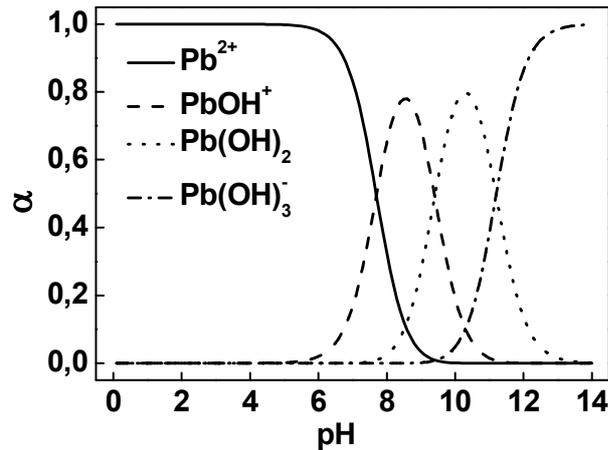


Figura 30 – Diagrama de distribuição de espécies obtidas para Pb^{2+} relativo ao valor de pH da solução de pré-concentração.

De acordo com a Figura 30 é possível observar que em valores de \leq pH 6,0, os íons chumbo presentes na solução estão na forma de íons Pb^{2+} , sugerindo que qualquer valor de $pH \leq 6$ pode ser utilizado para pré-concentrar chumbo na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}. Porém em valores de pH muito baixos, a grande concentração de H^+ presente no meio faz com que os sítios ativos do biochar estejam protonados, dificultando a interação com o Pb^{2+} , como pôde ser observado nas valores de corrente anódica para o chumbo mostrado na Figura 29 para pH 3,0 e 4,0. Em valores de pH acima de 6,0, a resposta voltamétrica para o chumbo também decresce, pois como mostra o diagrama de distribuição de espécies (Figura 30), em $pH > 6,0$ ocorre o início da formação dos hidróxidos de chumbo, sendo que em pH 8,0 a maior parte do chumbo já está na forma de $PbOH^+$, e a medida que o valor de pH torna-se maior de 8,0 formam-se as espécies $Pb(OH)_2$ e $Pb(OH)_3^-$. Desta forma, é preferível utilizar soluções de pré-concentração de chumbo com valores de pH entre 5,0 e 6,0, conforme descrito em outros trabalhos [137,138]. Mesmo sendo pequena a diferença de corrente obtida entre o pH 5,0 e 6,0, para o decorrer deste trabalho será utilizada soluções de pré-concentração com pH 6,0.

Outro parâmetro que afeta a forma como os íons chumbo estão em solução de pré-concentração é a concentração de íons acetato contidas nesta solução, pois dependendo da concentração destes íons, eles podem formar complexos e afetar inevitavelmente a resposta voltamétrica para este metal. Assim um estudo sobre a concentração de íons acetato foi feito para avaliar o seu efeito na solução de pré-concentração. Para isso, medidas voltamétricas foram feitas com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi pré-concentrado Pb(II) na faixa de $1,0 \times 10^{-7} - 5,0 \times 10^{-7}$

6 mol L^{-1} em soluções de ácido acético/acetato de sódio pH 6,0 com concentração total de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 31).

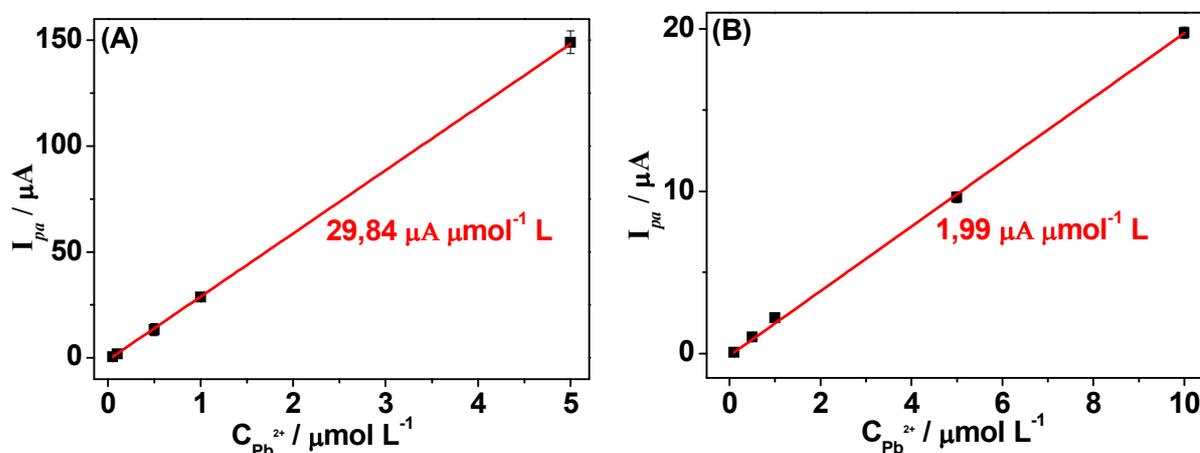


Figura 31 – Curvas analíticas obtidas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de voltamogramas de pulso diferencial para Pb(II) na faixa de $1,0 \times 10^{-7}$ – $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ com pré-concentração em solução de ácido acético/acetato de sódio com concentração total de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em (A) e de $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ em (B). (n = 3).

O Pb(II) apresentou respostas lineares para a faixa estudada em ambas as soluções de pré-concentração (Figuras 31A e B), o que indica a possibilidade de determinações em amostras que eventualmente precisem ser preparadas com diferentes concentrações de ácido acético/acetato de sódio. Porém, observando as curvas analíticas obtidas, nota-se uma grande perda de sensibilidade para as análises onde o chumbo foi pré-concentrado em solução contendo ácido acético/acetato de sódio $0,50 \text{ mol L}^{-1}$, para a qual foi obtida um valor de apenas $1,99 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$. Já nas análises que empregaram solução de pré-concentração de chumbo contendo ácido acético/acetato de sódio $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, a sensibilidade obtida foi de $29,84 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$.

A baixa sensibilidade verificada para a solução de ácido acético/acetato de sódio $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ utilizada para a pré-concentração de Pb(II), se deve a complexação do chumbo pelos íons acetato presentes nesta solução, como pode ser observado no diagrama de distribuição de espécies construído para o chumbo em meio contendo íons acetato (Figura 32), tendo como referência os valores das constantes de estabilidade entre o Pb^{2+} e os íons acetato [123], os quais possuem valores de logK: 2,15 para PbAc^+ , logK: 3,18 para $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ e logK: 3,40 para $\text{Pb}(\text{Ac})_3^-$.

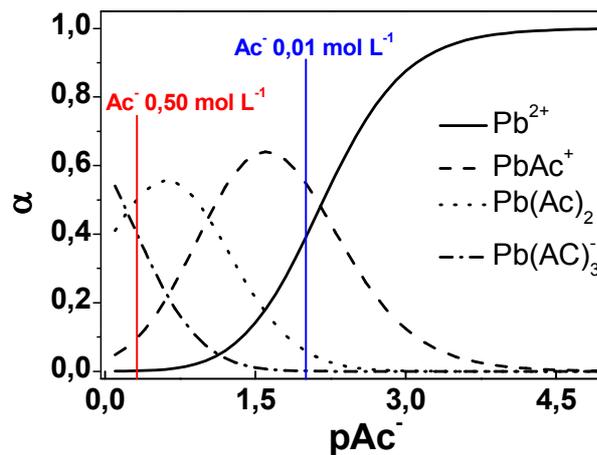


Figura 32 – Diagrama de distribuição de espécies obtidas para Pb^{2+} em solução contendo íons acetato.

Para uma solução de pré-concentração de ácido acético/acetato de sódio em pH 6,0, a concentração de íons acetato é praticamente a mesma do valor da concentração total desta solução. Por isso, os valores de concentração mostrados na Figura 32 referem-se exclusivamente aos íons acetato (Ac^-). Com base no diagrama de distribuição de espécies para os íons chumbo e acetato, é possível perceber que em $pAc^- 2,0$ ($Ac^- 0,01 \text{ mol L}^{-1}$), os valores de α indicam que 55% do chumbo está na forma de $PbAc^+$, 39% na forma livre (Pb^{2+}) e 6% como $Pb(Ac)_2$. Isto demonstra que a presença de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de íons acetato não afeta significativamente a pré-concentração do chumbo na superfície do eletrodo, pois mesmo com predominância de $PbAc^+$, as interações eletrostáticas com os sítios ativos do biochar (os quais possuem cargas negativas) ainda ocorrem, visto que além do Pb^{2+} , a espécie $PbAc^+$ também possui carga positiva.

Já em $pAc^- 0,3$, o qual corresponde a $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de íons acetato, os valores de α indicam que 50% do chumbo está na forma de $Pb(Ac)_2$, 41% na forma de $Pb(AC)_3^-$ e 9% como $PbAc^+$. Assim, a pré-concentração de chumbo a superfície do eletrodo possui uma efetividade muito menor, pois dificilmente ocorrerá interações eletrostáticas dos sítios ativos do biochar com as espécies $Pb(Ac)_2$ e $Pb(AC)_3^-$, as quais possuem carga neutra e negativa, respectivamente e correspondem por 91% do chumbo presente na solução de pré-concentração. Por isso, a sensibilidade da resposta voltamétrica na qual o chumbo foi pré-concentrado em solução contendo íons acetato $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ é muito menor do que em solução com íons acetato $0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

Outro parâmetro relacionado à etapa de pré-concentração e que afeta significativamente as medidas voltamétricas é o tempo com que o eletrodo deve permanecer em contato com a solução que contém os íons chumbo, pois é necessário um determinado tempo para que estes íons ocupem os sítios ativos do biochar e estabeleçam um equilíbrio com a solução. Por isso, foi realizado um estudo para avaliar as respostas voltamétricas do chumbo para diferentes tempos de pré-concentração. Tal estudo foi feito utilizando soluções de ácido acético/acetato sódio com concentração total de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, pH 6,0 as quais continham íons Pb(II) nas concentrações de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. O chumbo foi pré-concentrado no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} entre 1 – 30 minutos, em circuito aberto, sob agitação constante, sendo posteriormente obtidos os voltamogramas (Figura 33).

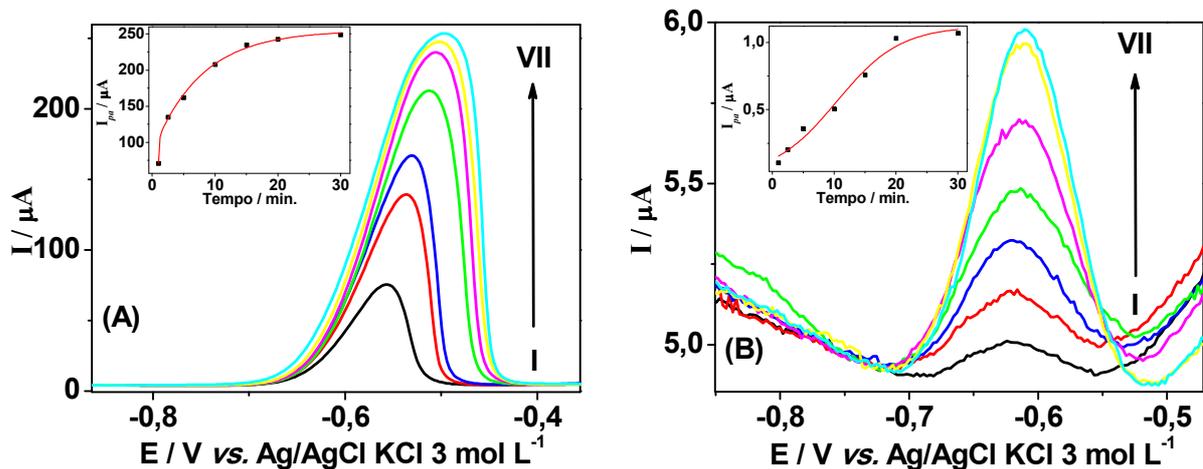


Figura 33 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com tempos de pré-concentração de (I) 1,0; (II) 2,5; (III) 5,0; (IV) 10,0; (V) 15,0; (VI) 20,0 e (VII) 30,0 minutos para (A) Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e (B) $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Em detalhe os perfis da variação de corrente anódica obtida nos voltamogramas.

Para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 33A), o equilíbrio entre íons em solução e na superfície dos eletrodos ocorreu a partir de 15 minutos, o que é indicado pela tendência à estabilização nas intensidades dos picos e nos valores de corrente apresentados no perfil em detalhe para os tempos de 15, 20 e 30 minutos. Também é possível observar que à medida que o tempo de pré-concentração aumenta, o potencial de pico anódico para o chumbo apresenta valores menos negativos, o que se deve a uma maior força de atração entre o chumbo e o bismuto devido a maior concentração de chumbo presente na superfície do eletrodo. Para uma solução menos concentrada, com Pb(II) $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 33B), observa-se um aumento no tempo necessário para que os íons Pb(II) em solução ocupem os sítios

ativos do biochar e atinjam o equilíbrio com o meio, o qual ocorre após 20 minutos de pré-concentração e pode ser observado nos voltamogramas da Figura 33B e no perfil de variação de corrente. Portanto, mesmo que o equilíbrio entre Pb(II) em solução e na superfície do eletrodo seja alcançado após 15 – 20 min, para os próximos estudos de otimização, optou-se por 5 minutos de pré-concentração (para Pb(II)), pois neste tempo já é possível avaliar os efeitos dos parâmetros estudados, além das determinações serem mais rápidas. Este e os outros valores otimizados nos estudos referentes à solução de pré-concentração são apresentados na Tabela 6:

Tabela 6 – Parâmetros estudados com seus respectivos valores otimizados para a solução de pré-concentração de Pb(II).

Parâmetro	Faixa estudada	Valor otimizado
pH	3,0 – 8,0	6,0
Concentração de íons acetato	0,01 e 0,50 mol L ⁻¹	0,01 mol L ⁻¹
Tempo de pré-concentração de Pb(II)	1 – 30 min.	5 min.

4.5.4 Influência dos parâmetros instrumentais

Para a realização de medidas voltamétricas baseada na técnica de redissolução anódica para a determinação de íons chumbo, a etapa de redução eletroquímica é aquela onde os íons Pb(II) são reduzidos para Pb°. Nesta etapa, é necessário aplicar um determinado valor de potencial de redução por um tempo suficientemente longo para que todo Pb(II) acumulado na superfície eletródica seja convertido a Pb°. Esses valores (potencial e tempo) variam de acordo com a característica do sistema (tipos de eletrólito, analito e eletrodos) que está sendo utilizado. Desta forma, é necessário avaliar para este trabalho qual o melhor valor de potencial de redução a ser aplicado, assim como o tempo necessário para que a redução do chumbo seja completa.

O primeiro parâmetro avaliado foi o potencial de redução, o qual foi estudado para a faixa de -0,6 V até -1,3 V, com tempo de redução fixado em 120 s para todos os valores de potencial. O eletrodo de trabalho utilizado foi o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, no qual foi pré-concentrado Pb(II) 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ por 5 min. Os valores de corrente

para oxidação do chumbo obtidos em função do potencial aplicado estão apresentados na Figura 34.

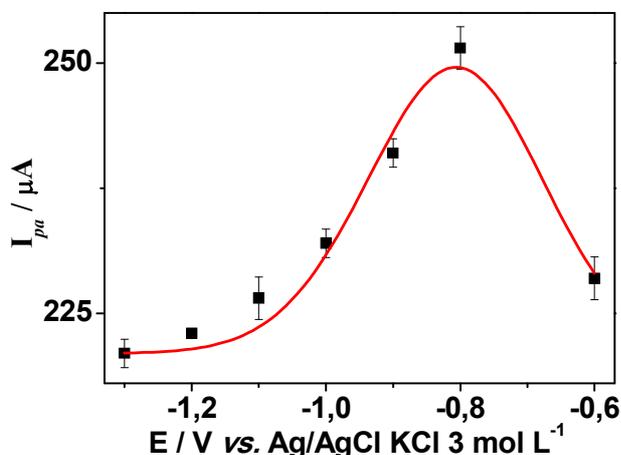


Figura 34 – Valores de corrente de pico anódica obtidas por voltametria de pulso diferencial para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ pré-concentrados no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, com potenciais de redução de -1,3; -1,2; -1,1; -1,0; -0,9; -0,8; -0,6 V e tempo de redução de 120 s. (n = 3).

Observando as magnitudes de corrente apresentadas na Figura 34, percebe-se que o melhor resultado foi obtido em -0,8 V, visto que em -0,6 V, a redução do Pb(II) para Pb⁰ não é completa, devido à proximidade do potencial redox do chumbo. Já para valores mais negativos que -0,8 V ocorre uma leve e gradual interferência na redução dos íons chumbo devido provavelmente a redução dos íons H⁺ presentes em solução. Além disso, é sempre preferível trabalhar com o valor de potencial de redução menos negativo possível, pois desta forma é minimizada a possibilidade de redução de outras espécies eletroativas, o que pode causar interferências para a determinação de chumbo. Portanto, um potencial de -0,8 V foi considerado a melhor opção para a redução de íons chumbo, o que está em concordância com outros trabalhos que envolvem a determinação voltamétrica deste metal [139, 140].

Após o estudo do melhor potencial para a redução de íons Pb(II), foi avaliado o tempo necessário para que esta redução seja completa. Assim, após cada pré-concentração de Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ no EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, foi aplicado um potencial de redução de -0,8 V em tempos que variaram de 0 a 120 s. Em seguida foram obtidos os respectivos voltamogramas para avaliação do efeito do tempo de redução nas intensidades de corrente de oxidação do chumbo, os quais são mostrados na Figura 35.

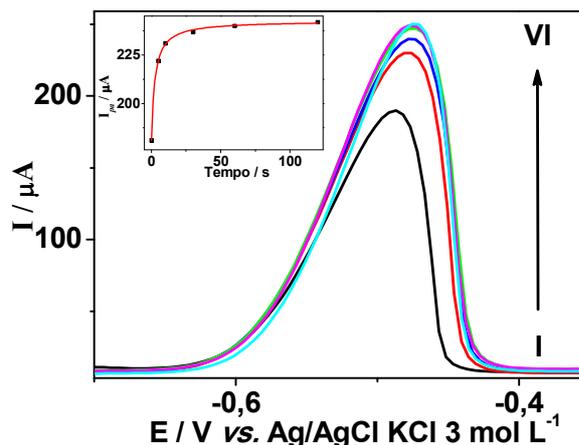


Figura 35 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ com tempos de redução de (I) 0,0; (II) 5,0; (III) 10,0; (IV) 30,0; (V) 60,0 e (VI) 120,0 s. Em detalhe os perfis da variação de corrente anódica obtida nos voltamogramas.

À medida que o tempo de redução é aumentado de 0 para 30 s, o crescimento nas magnitudes das correntes observadas nos voltamogramas apresentados na Figura 35 indicam uma redução mais efetiva do Pb(II) pré-concentrado na superfície dos eletrodos com deslocamentos para potenciais menos negativos. A partir de 30 s, os valores de corrente tornam-se constantes, provavelmente devido ao fato de todo o chumbo presente na superfície do eletrodo já estar reduzido a Pb⁰, indicando assim que não são necessários tempos maiores que 30 s para a completa redução do chumbo e interação com o bismuto presente no eletrodo [141].

Desta forma, a Tabela 7 mostra os parâmetros instrumentais selecionados para os estudos posteriores:

Tabela 7 – Parâmetros instrumentais estudados com seus respectivos valores otimizados para a etapa de redução eletroquímica de chumbo.

Parâmetro	Faixa estudada	Valor otimizado
Potencial de redução	-1,3 – -0,6 V	-0,8 V
Tempo de redução	0 – 120 s	30 s

4.6 AVALIAÇÃO DO TEMPO DE INCORPORAÇÃO DE Bi(III) AO EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}

O que diferencia o EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} é a forma como ocorre a modificação dos eletrodos com o Bi(III), visto que no primeiro o bismuto é incorporado na superfície do biochar antes da sua mistura com a pasta de carbono, e no segundo o bismuto é incorporado já com o eletrodo montado e contendo o biochar. Desta forma, é possível supor que os parâmetros experimentais estudados e otimizados com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} apresentarão um efeito semelhante caso seja utilizado o EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}. Portanto, o único parâmetro estudado para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} refere-se ao tempo de incorporação de Bi(III) nas partículas de biochar, onde foram avaliadas as intensidades de corrente tanto para o Bi(III), quanto para o Pb(II) pré-concentrado ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}. Para este estudo, uma razão 1,2 mmol de íons Bi(III) por grama de biochar foi misturada e deixada sob agitação constante entre 1 – 60 minutos. Após a construção do eletrodo com o biochar no qual foi incorporado bismuto por diferentes tempos, foram registrados voltamogramas (Figura 36A) para a avaliação da quantidade de bismuto presente no eletrodo. Em seguida, nestes eletrodos foi pré-concentrado Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ por 5 min. e registrados novos voltamogramas (Figura 36B), desta vez para observar como a quantidade de bismuto incorporado afeta a resposta voltamétrica para o chumbo.

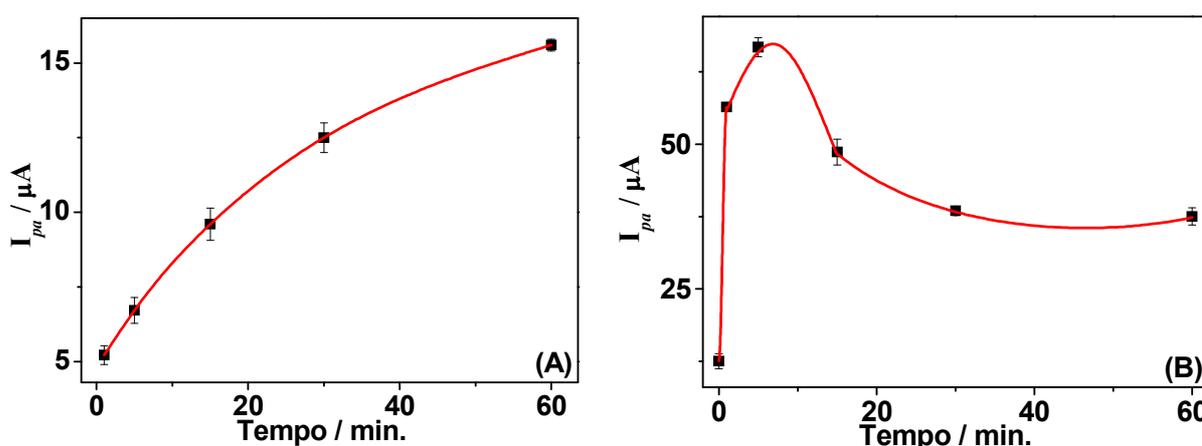


Figura 36 – Variação da corrente de pico anódica obtida por voltametria de pulso diferencial para (A) Bi(III) e (B) Pb(II). Medidas feitas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} no qual foi incorporado Bi(III) por 1, 5, 15, 30 e 60 min. (n = 3).

Os valores de corrente mostrados na Figura 36A apresentam um aumento progressivo na quantidade de bismuto presente no eletrodo à medida que o tempo

de incorporação torna-se maior. Porém, observando os valores de corrente obtidos para a determinação de Pb(II), tem-se maiores respostas nos menores tempos de modificação do biochar pelo Bi(III), com um valor máximo obtido para 5 min de incorporação de bismuto. Para os tempos superiores a 5 min, ocorre uma gradual queda nos valores de corrente obtidos para o chumbo. Como descrito no estudo referente ao tempo de incorporação de Bi(III) na superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, a diminuição dos valores de corrente para Pb(II) para os maiores tempos de incorporação de Bi(III) ao biochar se deve a ocupação da maioria dos sítios ativos do biochar com os íons bismuto, o que dificulta a pré-concentração de Pb(II) ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}, visto que poucos sítios do biochar ficam disponíveis para a interação com o chumbo. Portanto, para a utilização do EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} nos próximos estudos, o tempo de incorporação de Bi(III) ao biochar será de 5 min.

4.7 COMPARAÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO

A adição de biochar a pasta de carbono tem por objetivo melhorar a pré-concentração de Pb(II) na superfície dos eletrodos e a adição de bismuto visa um aumento na resposta voltamétrica para a determinação de chumbo. Estes efeitos já puderam ser observados no estudo voltamétrico preliminar para a determinação de Pb(II) por eletrodos modificados com biochar e/ou bismuto (Figura 16). Após a realização de diversos estudos de otimização dos parâmetros analíticos foi possível comparar e selecionar o eletrodo que apresentou a melhor resposta voltamétrica para a determinação de Pb(II). Para isso, quatro eletrodos diferentes foram preparados, um de pasta de carbono (EPC) não modificado, um modificado com biochar (EPCM/Bch_{int}) e outros dois modificados com biochar e bismuto, sendo um utilizando a estratégia de modificação superficial com bismuto (EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}) e o outro com a modificação interna por bismuto (EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}). Em cada um deles, foi pré-concentrado chumbo utilizando uma solução com concentração de $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de Pb(II). Os resultados são apresentados na Figura 37.

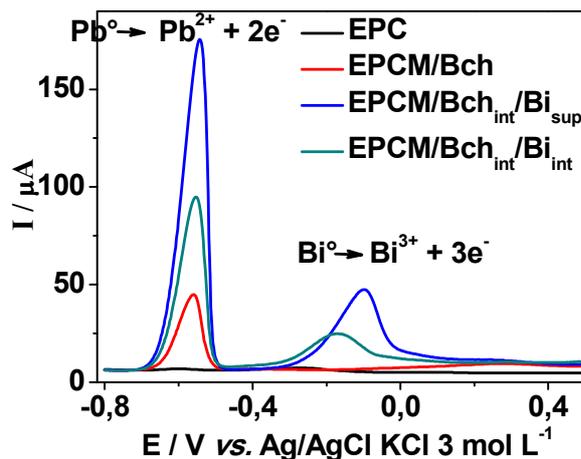


Figura 37 – Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPC, EPCM/Bch_{int}, EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} após pré-concentração em solução contendo Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Como a etapa de pré-concentração de Pb(II) é feita em circuito aberto, e o EPC é constituído apenas por aglutinante e grafite em pó, sendo que o grafite utilizado não possui sítios ativos em sua superfície, o EPC não apresentou nenhuma capacidade de incorporação de íons Pb(II). Observando o voltamograma referente ao EPCM/Bch_{int}, é possível perceber que este eletrodo apresentou uma boa capacidade de pré-concentração para Pb(II), devido ao biochar adicionado a pasta de carbono. Porém, a intensidade de corrente para a oxidação do chumbo obtida pelo EPCM/Bch_{int} é menor do que as intensidades obtidas para os eletrodos contendo além do biochar, íons bismuto. Esta diferença se deve a capacidade do bismuto em interagir com o chumbo e melhorar assim a resposta voltamétrica para o Pb(II). Foram observados aumentos nos valores de corrente referente a oxidação do chumbo de 438% e 227% utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}, respectivamente, quando comparado ao valor obtido com o EPCM/Bch_{int}. A menor intensidade de corrente obtida para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} em relação ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, pode ser atribuída a formação de alguma espécie de hidróxido de bismuto na superfície do biochar durante a etapa de incorporação de Bi(III), visto que ocorrem lavagens com tampão acetato pH 4,5 por 15 min., o que pode provocar a hidrólise de uma parte do bismuto presente no biochar, e com isso prejudicar a interação com os íons Pb(II) pré-concentrados no eletrodo. Como pode ser observado na Figura 37, o pico do bismuto referente ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{int} possui um valor de potencial mais negativo do que o pico obtido pelo EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, sugerindo a presença de hidróxidos de bismuto no EPCM/Bch_{int}/Bi_{int}. Este deslocamento do pico do bismuto para potenciais mais negativos foi descrito no

trabalho desenvolvido por Svancara e colaboradores [28], os quais observaram a formação de hidróxidos de bismuto na superfície de eletrodos de pasta de carbono modificados com filme de bismuto.

Desta forma, comprova-se a grande capacidade que o biochar confere ao eletrodo em pré-concentrar Pb(II) e a alta sensibilidade que o bismuto gera nas análises voltamétricas. Como o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} apresentou o melhor resultado, este eletrodo foi selecionado para o decorrer do trabalho.

4.8 ESTUDO DE REPRODUTIBILIDADE DO EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}

A reprodutibilidade nas medidas feitas por um eletrodo é fundamental para que este possa ser utilizado em análises voltamétricas, fazendo com que os resultados obtidos sejam confiáveis e possam ser utilizados para a determinação de uma espécie de interesse. Para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} diversos parâmetros podem afetar na reprodutibilidade das suas respostas voltamétricas, entre os quais estão os modificadores adicionados ao eletrodo, bismuto e biochar, sendo este último um material de origem natural, e que por isso pode apresentar alguma variabilidade. Além dos modificadores, o procedimento de análise também pode afetar a reprodutibilidade do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, pois este procedimento é composto por algumas etapas (pré-concentração, redução eletroquímica, redissolução anódica e renovação da superfície), que devem ser realizadas com extremo rigor para que não sejam observadas oscilações nos resultados das análises. Portanto, para avaliar a reprodutibilidade do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, foram construídos 5 eletrodos e em cada um deles foi pré-concentrado íons chumbo por 5 minutos utilizando solução de ácido acético/ acetato de sódio contendo $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Pb(II). As medidas voltamétricas obtidas para cada eletrodo forneceram valores percentuais mostrados na Figura 38.

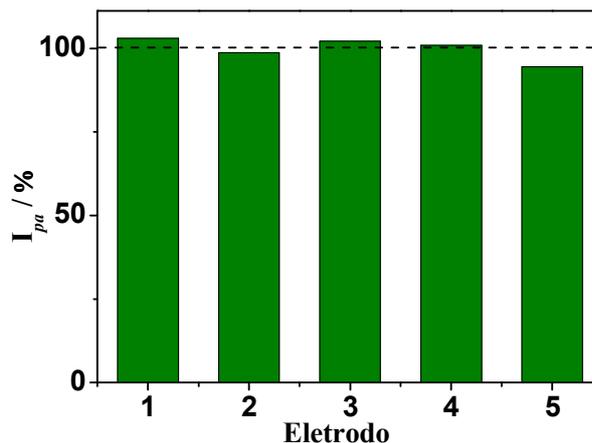


Figura 38 – Variação de corrente de pico anódica (em %) para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ obtidas por voltametria de pulso diferencial com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (5 eletrodos).

Observando a Figura 38 é possível perceber que não houve uma grande diferença entre as respostas apresentadas pelos 5 eletrodos construídos. Através dos valores de corrente obtidos para as determinações de Pb(II), foi verificado um desvio padrão de 3,40% quando comparado com a média dos valores de corrente alcançados. Assim, estes resultados mostram uma boa reprodutibilidade do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para a determinação voltamétrica de Pb(II), o que pode ser atribuído a um bom controle no processo de preparação do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, desde a homogeneização da pasta de carbono até as modificações com biochar e bismuto. Além disso, o rígido controle das soluções e dos parâmetros utilizados durante as etapas de análise contribuíram para a boa reprodutibilidade alcançada entre os eletrodos.

4.9 AVALIAÇÃO DAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

A escolha de determinado tipo de voltametria para ser utilizado em um estudo voltamétrico depende das características do eletrodo de trabalho e do analito. Para a determinação voltamétrica de chumbo utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, é necessário avaliar qual o tipo de voltametria que será empregada durante a etapa de redissolução, a qual deve apresentar a maior sensibilidade e o menor limite de detecção para as análises de chumbo. Assim, utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, foram otimizados os parâmetros instrumentais para as técnicas de voltametria de pulso diferencial (DPV), voltametria de onda quadrada (SWV) e voltametria de varredura

linear (LSV). Posteriormente, com os parâmetros escolhidos, foi obtida uma curva analítica para cada técnica avaliada, de forma a comparar as figuras de mérito alcançadas e selecionar aquela que apresenta o melhor desempenho analítico para a determinação de chumbo.

4.9.1 Voltametria de pulso diferencial

Os parâmetros estudados para a voltametria de pulso diferencial foram a amplitude de pulso, o tempo de pulso e o incremento de potencial. Para cada parâmetro avaliado, foi utilizado o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, no qual foi submetido a etapa de pré-concentração em solução contendo íons Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ por 5 min. A escolha do melhor valor para cada parâmetro levou em conta as magnitudes de corrente obtidas para o Pb(II), assim como o alargamento e/ou deformação dos picos caracterizados pela largura de pico a meia altura ($W_{1/2}$). O primeiro parâmetro avaliado foi a amplitude de pulso, sendo realizadas medidas voltamétricas para Pb(II) com valores de amplitude de pulso entre 5 – 200 mV, as quais são mostradas na Figura 39.

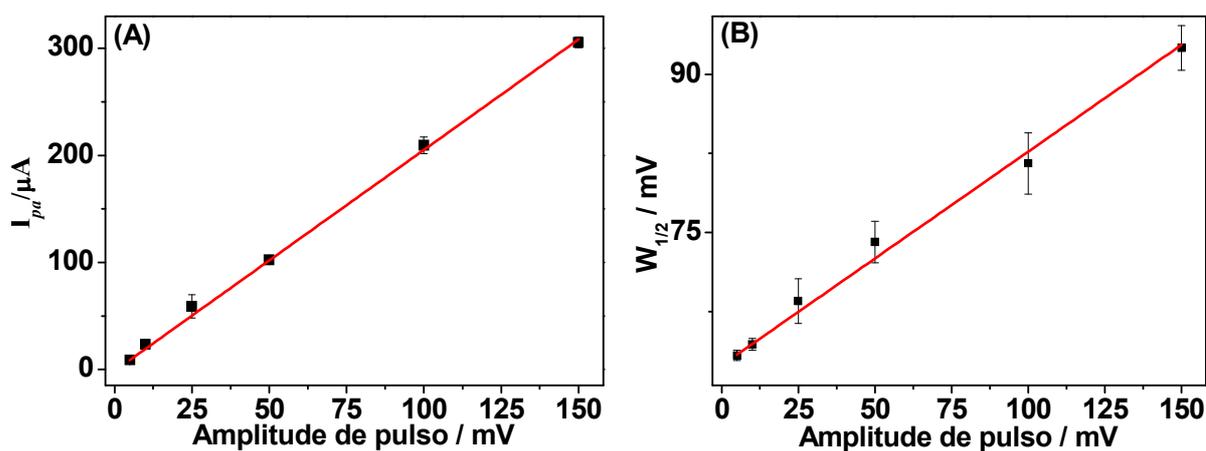


Figura 39 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obtida por DPV com amplitudes de pulso de 5, 10, 25, 50, 100 e 150 mV. (B) Larguras de pico a meia altura em função das amplitudes de pulso apresentadas em A. ($n = 3$).

À medida que a amplitude de pulso é aumentada de 5 até 150 mV, ocorre um aumento linear nos valores de corrente obtidas (Figura 39A). Paralelamente, observando os valores de $W_{1/2}$ (Figura 39B), percebe-se um aumento progressivo à medida que os valores de amplitude são maiores. Assim, com o intuito de evitar uma

sobreposição de picos em uma eventual análise multielementar, foi selecionada uma amplitude de pulso de 100 mV, a qual apresentou uma largura de pico a meia altura de 81,5 mV.

Em seguida, foram realizadas medidas voltamétricas para Pb(II) com tempos de pulso entre 5 – 100 ms, para os quais foram obtidos os valores de corrente e largura dos picos a meia altura ilustrados na Figura 40.

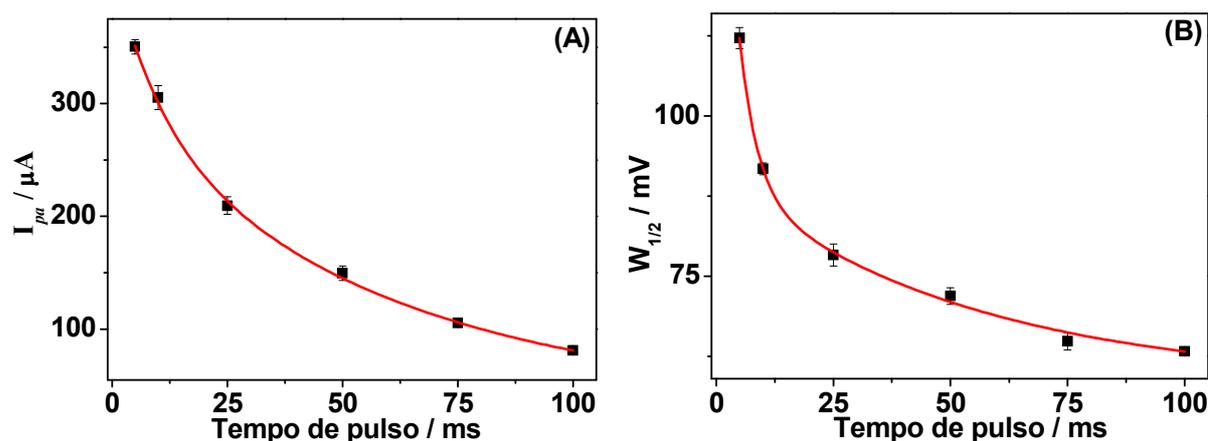


Figura 40 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obtida por DPV com tempos de pulso de 5, 10, 25, 50, 75 e 100 ms. (B) Larguras de pico a meia altura em função dos tempos de pulso apresentados em A. ($n = 3$).

De acordo com a Figura 40A, com o aumento nos tempos de pulso de 5 até 100 ms, percebe-se uma gradual queda nos valores de corrente, sendo que em 100 ms, o valor obtido corresponde a apenas 25% daquele alcançado com 5 ms. À medida que os tempos de pulso tornam-se maiores, a largura dos picos diminui, com um $W_{1/2}$ passando de 112,2 para 63,3 mV. Assim, foi selecionado o tempo de pulso de 25 ms, o qual apresenta bons valores de corrente e de $W_{1/2}$, sendo de 209 μA e 78,3 mV, respectivamente.

Finalmente, foi avaliada a influência dos valores de incremento de potencial na resposta voltamétrica para Pb(II). Desta forma, incrementos de potencial entre 1 – 9 mV foram estudados, sendo monitoradas as intensidades de corrente e as larguras dos picos obtidos, as quais são mostradas na Figura 41.

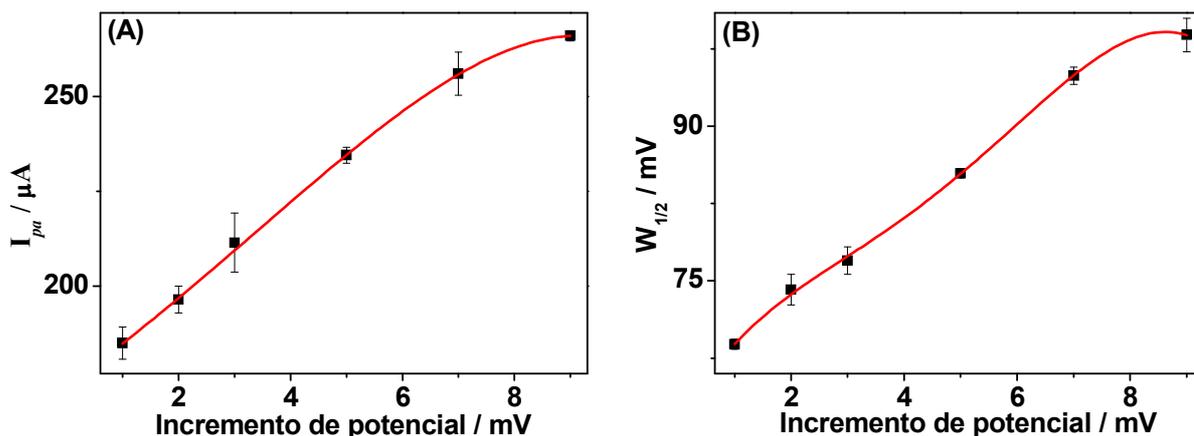


Figura 41 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, obtida por DPV com incrementos de potencial de 1, 2, 3, 5, 7 e 9 mV. (B) Larguras de pico a meia altura em função dos incrementos de potencial apresentados em A. ($n = 3$).

Com o aumento nos valores de incremento de potencial de 1 até 7 mV, ocorre um aumento linear nos valores de corrente anódica obtidas para o Pb(II) (Figura 41A), assim como um ganho não linear na corrente alcançada com um incremento de potencial de 9 mV. Comportamento similar foi observado para os valores de $W_{1/2}$ (Figura 41B), com aumento linear entre 1 e 7 mV e perda na linearidade em 9 mV. Considerando as magnitudes de corrente e o alargamento dos picos, foi selecionado para as próximas análises por DPV um incremento de potencial de 5 mV, o qual corresponde a um $W_{1/2}$ de 85,4 mV e uma corrente de 234 μA .

4.9.2 Voltametria de onda quadrada

Nos estudos de otimização dos parâmetros da voltametria de onda quadrada, levou-se em consideração as intensidades de corrente obtidas para Pb(II) e também o alargamento e/ou deformação dos picos, assim como feito nos estudos de otimização dos parâmetros para DPV. Os parâmetros avaliados para a SWV foram a amplitude de pulso, a frequência e o incremento de potencial, sendo que para a realização destes estudos foi utilizado o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, no qual foi pré-concentrado chumbo através de uma solução contendo Pb(II) na concentração de $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. O primeiro parâmetro avaliado foi a amplitude de pulso, sendo feitas medidas voltamétricas com amplitudes de 10 até 150 mV, para as quais foram observadas as magnitudes de corrente e as larguras dos picos ilustradas na Figura 42.

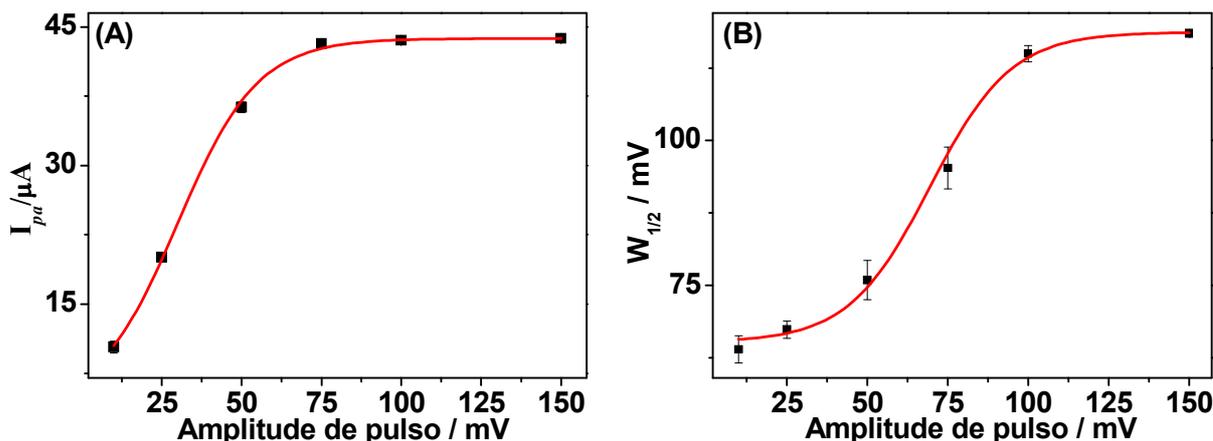


Figura 42 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, obtida por SWV com amplitudes de pulso de 10, 25, 50, 75, 100 e 150 mV. (B) Larguras de pico a meia altura em função das amplitudes de pulso apresentadas em A. ($n = 3$).

Com o aumento progressivo na amplitude dos pulsos aplicados, ocorre um aumento nos valores das corrente obtidas para pulsos com altura de 10 a 75 mV, e uma estabilização para amplitudes maiores de 75 mV, como pode ser observado na Figura 42A. Com relação ao $W_{1/2}$ (Figura 42B), é observado um gradual aumento nos valores de corrente à medida que a amplitude dos pulsos tornam-se maiores, mesmo para pulsos com altura de 100 mV, devido a deformação observada no pico do Pb(II) obtido nesta amplitude. Estabilização na largura dos picos ocorre apenas a partir de 150 mV de amplitude. Assim, foi selecionada para os próximos estudos uma amplitude de pulso de 50 mV, a qual gera um bom valor de corrente (36,3 μA) e também de $W_{1/2}$ (75,9 mV) para a análise voltamétrica de Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

O próximo parâmetro avaliado para a análise voltamétrica de Pb(II) por SWV foi a frequência dos pulsos, quando foram realizadas análises com valores de frequência entre 10 – 100 Hz, e para os quais foram obtidos os valores de corrente e a largura do pico a meia altura, como mostrado na Figura 43.

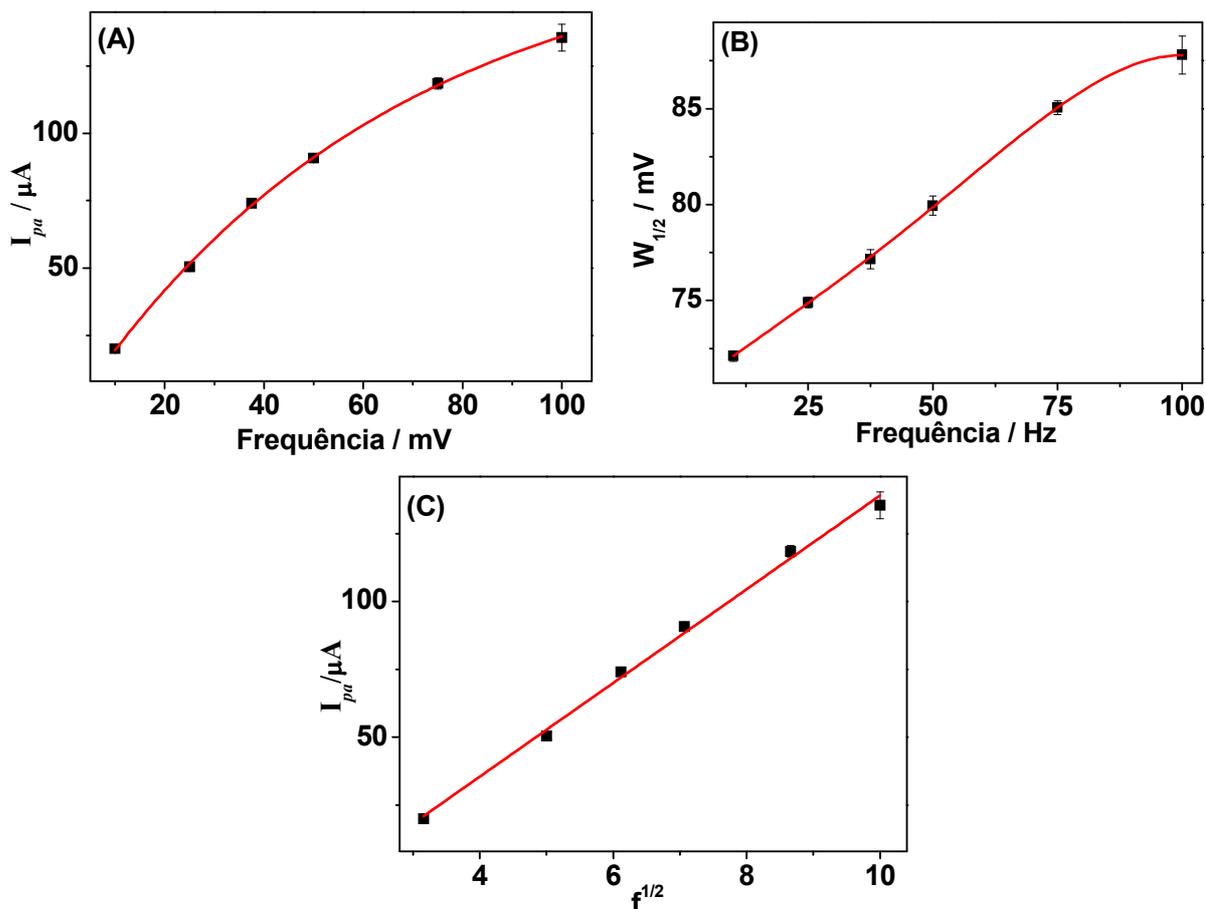


Figura 43 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-6}$ mol L $^{-1}$, obtida por SWV com frequências de 10,0; 25,0; 37,5; 50,0; 75,0 e 100,0 Hz. (B) Larguras de pico a meia altura em função das frequências apresentadas em A. (C) Variação de corrente de pico anódica em função da raiz quadrada da frequência. (n = 3).

À medida que a frequência é alterada de 10 até 100 Hz, os valores de corrente anódica para o Pb(II) crescem (Figura 43A), passando de 20 μA em 10 Hz para 128 μA em 100 Hz. Comportamento semelhante ocorre com os valores de $W_{1/2}$ (Figura 43B), os quais são de 72,1 mV em 10 Hz e chegam a 87,8 mV em 100 Hz. Assim como feito nos outros estudos de otimização dos parâmetros para os tipos de voltametria, foi escolhido um valor de frequência que apresentasse uma boa razão corrente/largura de pico, sendo selecionada uma frequência de 75 Hz, com o qual foi obtida uma corrente de 118 μA e um $W_{1/2}$ de 85 mV. Adicionalmente, observa-se na Figura 43C que o aumento nos valores de corrente de pico (I_p) é proporcional a raiz quadrada da frequência ($f^{1/2}$), o que é descrito como comportamento típico de um sistema reversível [6], de acordo com a relação:

$$I_p = k_r f^{1/2} \quad (13)$$

onde K_r é a constante de velocidade.

Por fim, foram estudados e otimizados os valores de incremento de potencial para a determinação de Pb(II) por SWV. Utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi pré-concentrado Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, medidas voltamétricas foram realizadas com incrementos de potencial variando de 2 até 20 mV, sendo obtidos os valores de corrente de pico anódico e o $W_{1/2}$ para estas medidas, os quais são apresentados na Figura 44.

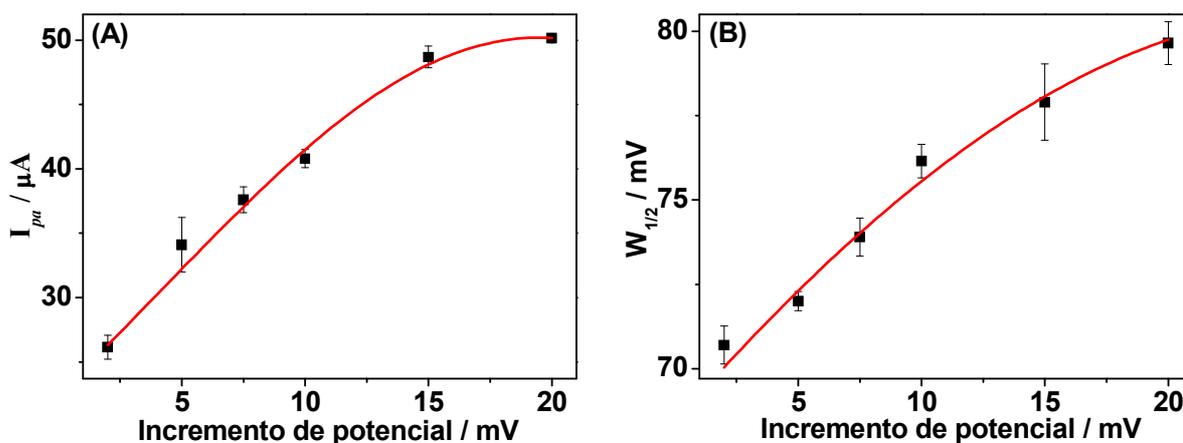


Figura 44 – (A) Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, obtida por SWV com incrementos de potencial de 2,0; 5,0; 7,5; 10, 15 e 20 mV. (B) Larguras de pico a meia altura em função dos incrementos de potencial apresentados em A. ($n = 3$).

Os valores de corrente mostrados na Figura 44A aumentam significativamente à medida que os incrementos de potencial para SWV crescem de 2 até 15 mV. Já com um incremento de 20 mV, a corrente apresenta um aumento discreto, indicando um início de estabilização. Com relação a largura de pico a meia altura, ocorre um aumento progressivo nos valores de $W_{1/2}$ para incrementos de potencial entre 2 e 20 mV. Nos maiores valores de incremento de potencial utilizado neste estudo (15 e 20 mV), foi observado perda de resolução dos picos, devido a diminuição na quantidade de pontos destinados a medida de corrente utilizados para formar o voltamograma. Por isso, foi selecionado um incremento de potencial de 10 mV para ser utilizado nas próximas medidas de SWV.

4.9.3 Voltametria linear

Diferentemente da DPV e SWV, para os quais os parâmetros inerentes aos pulsos de potencial devem ser otimizados, para a voltametria linear, onde a diferença do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho varia linearmente com o tempo, apenas o efeito da velocidade de varredura precisa ser avaliado. Desta forma, foi utilizado o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi pré-concentrado Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para a avaliação das respostas voltamétricas do chumbo empregando LSV com velocidades de varredura entre 10 – 200 mV s⁻¹. Os valores das correntes de pico anódica em função da velocidade de varredura estão apresentados na Figura 45.

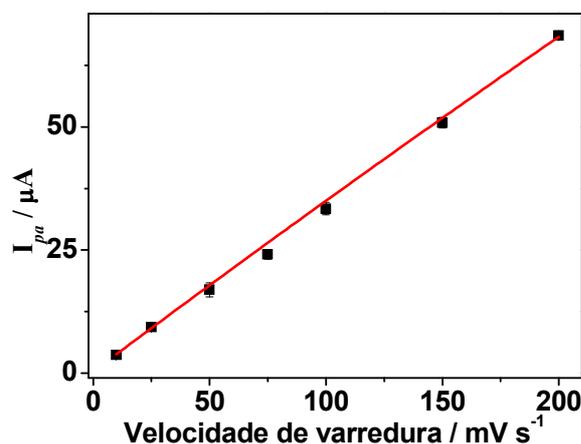


Figura 45 – Variação de corrente de pico anódica para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, obtida por LSV com velocidades de varredura de 10, 25, 50, 75, 100, 150 e 200 mV s⁻¹. (n = 3).

Observando os valores de corrente apresentados na Figuras 45 é possível verificar que com o aumento da velocidade de varredura ocorre um aumento linear na corrente de pico. Esse comportamento sugere que o controle do processo anódico é adsorptivo, ou seja, depende da “adsorção” do chumbo na superfície eletródica. Considerando o fato de que em altas velocidades de varredura, a contribuição capacitiva também é maior, foram desprezadas as maiores velocidades de varredura utilizadas neste estudo (150 e 200 mV s⁻¹) e optou-se por uma velocidade de 100 mV s⁻¹ para os próximos estudos.

4.9.4 Curvas analíticas obtidas por DPV, SWV e LSV

Com os parâmetros instrumentais investigados e selecionados para a DPV, SWV e LSV, foram construídas curvas analíticas com o objetivo de comparar a faixa de resposta linear, a sensibilidade e os limites de detecção e quantificação obtidos para cada tipo de voltametria e assim, selecionar aquela que apresenta os melhores resultados. Para as determinações de chumbo foi utilizado o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, sendo que para cada concentração de chumbo avaliada, foi empregado um eletrodo no qual foi pré-concentrado Pb(II) por 5 min. As faixas de concentrações de chumbo utilizadas foram de $1,0 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para DPV (Figura 46); $5,0 \times 10^{-8}$ – $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ para SWV (Figura 47) e $5,0 \times 10^{-7}$ – $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ para LSV (Figura 48).

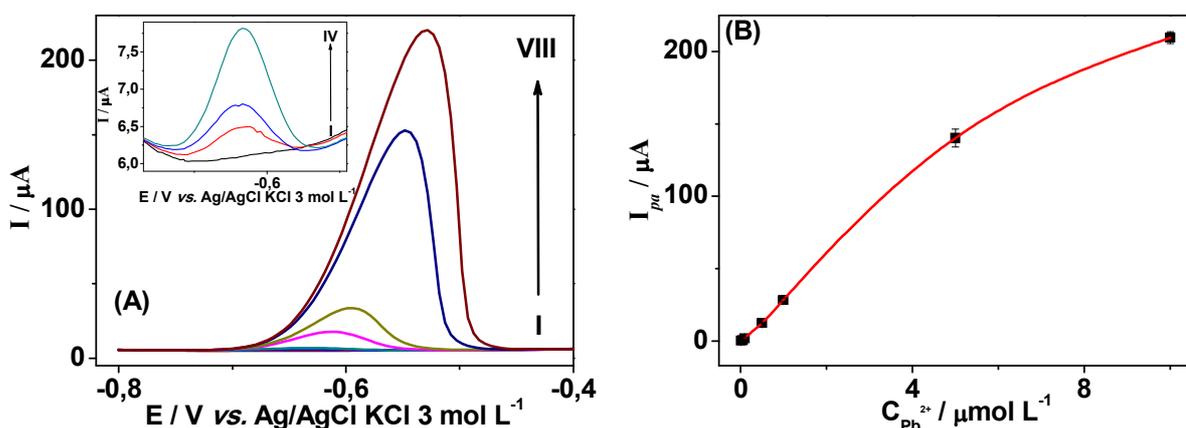


Figura 46 – (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 5 min. em solução contendo Pb(II) (I) 0,0; (II) $1,0 \times 10^{-8}$; (III) $5,0 \times 10^{-8}$; (IV) $1,0 \times 10^{-7}$; (V) $5,0 \times 10^{-7}$; (VI) $1,0 \times 10^{-6}$; (VII) $5,0 \times 10^{-6}$; (VIII) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Em detalhe voltamogramas I – IV. (B) Perfil de variação de corrente para as concentrações de Pb(II) mostradas em A. (n = 3).

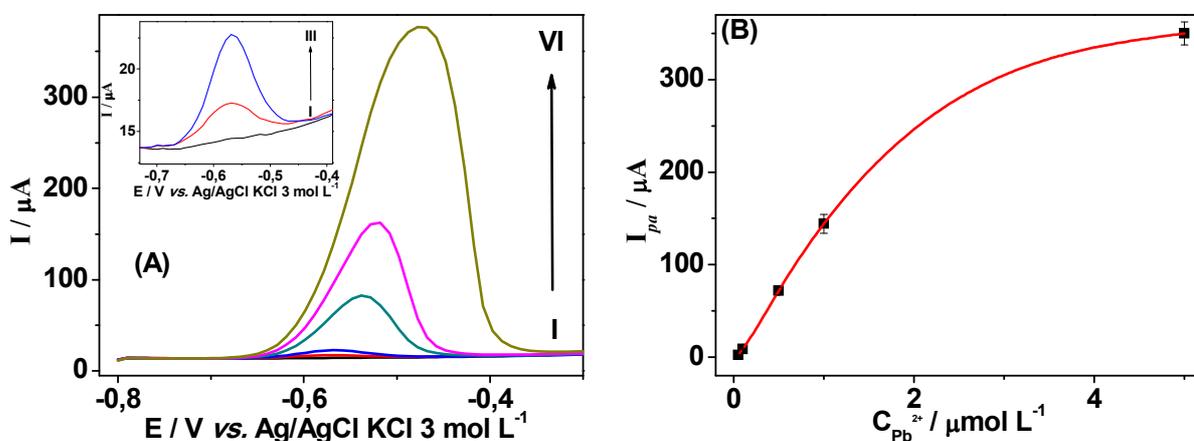


Figura 47 – (A) Voltamogramas de onda quadrada obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 5 min. em solução contendo Pb(II) (I) 0,0; (II) $5,0 \times 10^{-8}$; (III) $1,0 \times 10^{-7}$; (IV) $5,0 \times 10^{-7}$; (V) $1,0 \times 10^{-6}$; (VI) $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Em detalhe voltamogramas I – III. (B) Perfil de variação de corrente para as concentrações de Pb(II) mostradas em A. (n = 3).

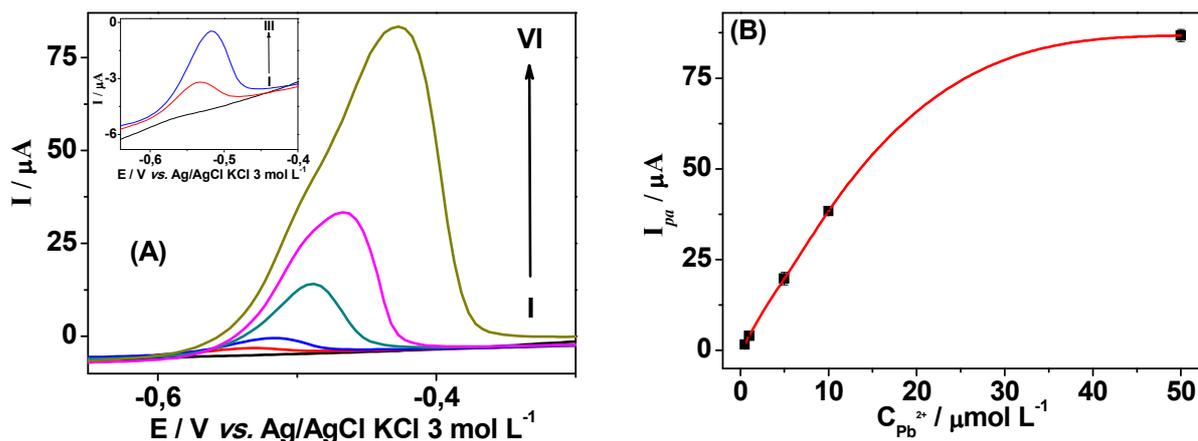


Figura 48 – (A) Voltamogramas de varredura linear obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 5 min. em solução contendo Pb(II) (I) 0,0; (II) $5,0 \times 10^{-7}$; (III) $1,0 \times 10^{-6}$; (IV) $5,0 \times 10^{-6}$; (V) $1,0 \times 10^{-5}$; (VI) $5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Em detalhe voltamogramas I – III. (B) Perfil de variação de corrente para as concentrações de Pb(II) mostradas em A. (n = 3).

Com base nos voltamogramas obtidos por DPV (Figura 46A) e do perfil de variação de corrente (Figura 46B) é possível observar um crescimento linear na resposta do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} à medida que a concentração de chumbo passa de $1,0 \times 10^{-8}$ até $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e uma perda da linearidade para Pb(II) $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Comportamento semelhante ocorreu para os outros tipos de voltametria, sendo que para SWV (Figuras 47A e B), a faixa linear de resposta ficou entre $5,0 \times 10^{-8}$ e $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ e para LSV (Figuras 48A e B) o crescimento linear de resposta para Pb(II) ficou entre $5,0 \times 10^{-7}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Assim, a DPV apresentou a maior faixa linear para a determinação de Pb(II), sendo de duas décadas e meia (em mol L⁻¹), uma década a mais que a faixa apresentada pela SWV e LSV.

Com o intuito de avaliar a sensibilidade obtida pela DPV, SWV e LSV para a determinação de Pb(II), foi obtida a regressão linear para as faixas lineares de variação de corrente apresentadas nas Figuras 46, 47 e 48. As curvas analíticas para DPV, SWV e LSV são mostradas na Figura 49.

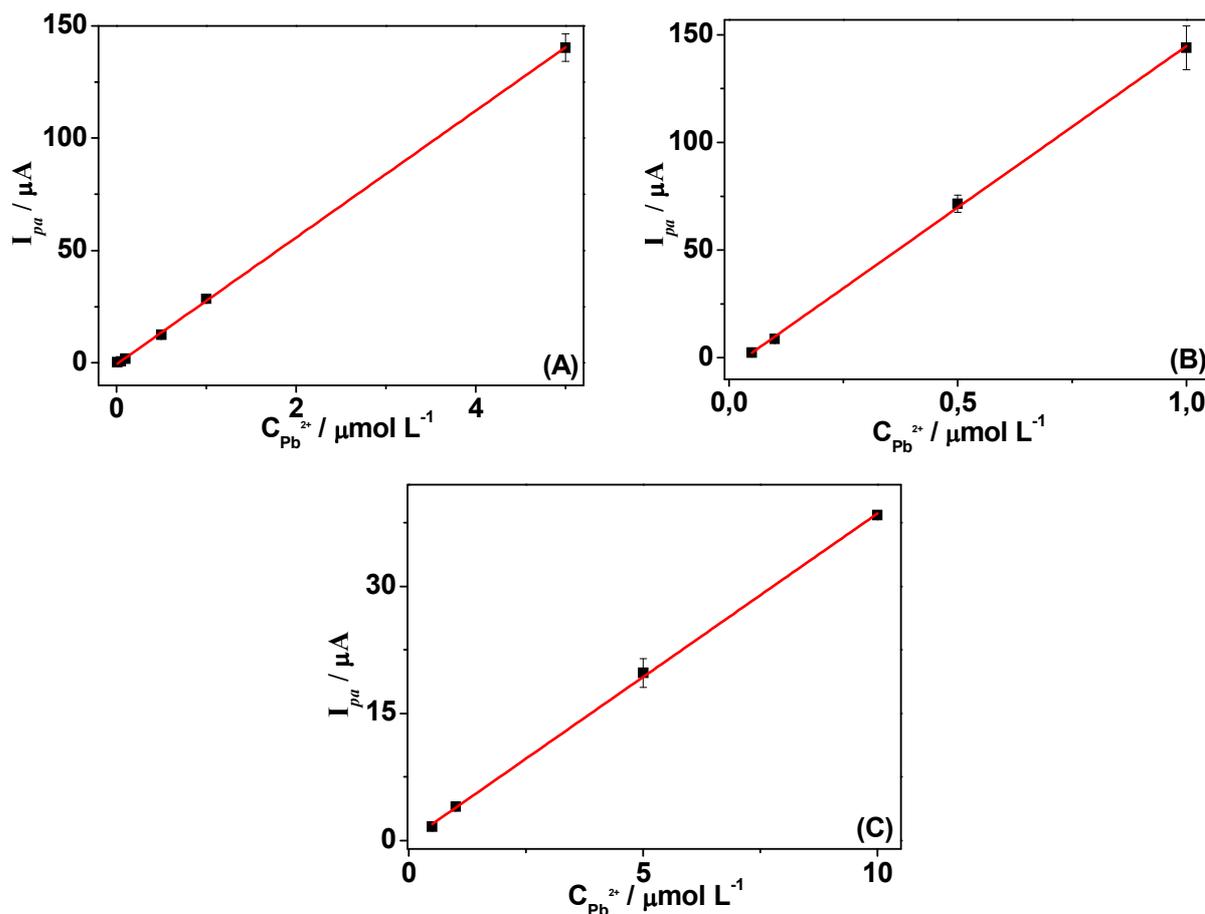


Figura 49 – Curvas analíticas obtidas com EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de (A) DPV para Pb(II) $1,0 \times 10^{-8}$ – $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (B) SWV para Pb(II) $5,0 \times 10^{-8}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹; (C) LSV para Pb(II) $5,0 \times 10^{-7}$ – $1,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. (n = 3).

Utilizando as curvas analíticas mostradas na Figura 49, foram obtidas as equações de regressão linear, para DPV (14), SWV (15) e LSV (16), sendo elas:

$$I_{pa} = -6,44 + 28,21C_{Pb(II)} \quad (R = 0,9998) \quad (14)$$

$$I_{pa} = -5,22 + 149,98C_{Pb(II)} \quad (R = 0,9994) \quad (15)$$

$$I_{pa} = 1,71 + 3,86C_{Pb(II)} \quad (R = 0,9994) \quad (16)$$

onde I corresponde a corrente de pico em μA e $C_{Pb(II)}$ é a concentração de Pb(II) em $\mu\text{mol L}^{-1}$.

De acordo com as equações de regressão linear mostradas acima, a maior sensibilidade foi obtida pela SWV, com um valor de $149,98 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$, sendo que a DPV apresentou uma sensibilidade de $28,21 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$ e a LSV de apenas $3,86 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$. A alta sensibilidade obtida pela SWV quando comparada com a DPV e LSV deve-se principalmente na forma de perturbação e amostragem da corrente, ou seja,

no final do pulso direto e também no final do pulso reverso. Como o chumbo apresenta um processo de redução característico para um sistema reversível [6], é possível coletar tanto a corrente anódica (pulso direto), quanto a corrente catódica (pulso reverso), sendo que a corrente resultante possui a contribuição de ambas, gerando assim, uma alta sensibilidade para a determinação de chumbo por SWV. Este fenômeno pode ser observado na Figura 50, onde são mostrados os voltamogramas correspondentes a amostragem da corrente direta (anódica), reversa (catódica) e o valor resultante obtido na determinação de chumbo por SWV utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi pré-concentrado Pb(II) $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ por 5 min, sendo que neste caso a corrente reversa possui uma intensidade um pouco menor que a corrente direta, pois após a oxidação do chumbo uma parte do metal difunde para a solução, resultado em uma corrente de pico catódica menor durante a aplicação pulso reverso.

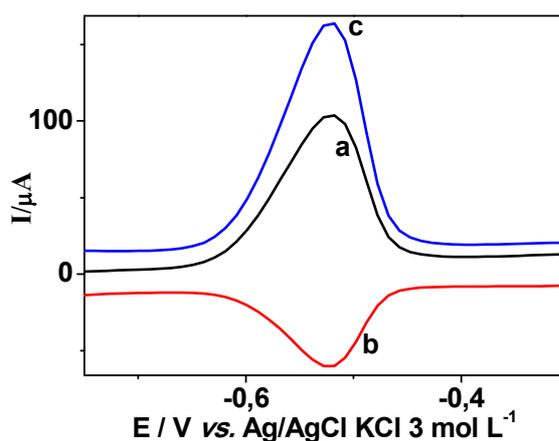


Figura 50 – Voltamogramas de onda quadrada obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 5 min. em solução contendo Pb(II) $5,0 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, onde (a) corresponde a corrente direta, (b) corrente reversa e (c) corrente resultante.

Por fim, para o cálculo do limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) alcançado nas determinações de Pb(II) pela DPV, SWV e LSV, utilizaram-se as equações 17 e 18, respectivamente [142]:

$$\text{LD} = 3\text{SD} / b \quad (17)$$

$$\text{LQ} = 10\text{SD} / b \quad (18)$$

onde SD corresponde ao desvio padrão das provas em branco (na faixa de potencial referente a oxidação do chumbo) e b é o coeficiente angular das curvas analíticas

mostradas na Figura 49. Os LDs e LQs obtidos para os tipos de voltametria estudados neste trabalho são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Limite de detecção e quantificação obtidos por DPV, SWV e LSV para a determinação de Pb(II) com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}

	DPV	SWV	LSV
Limite de detecção (mol L ⁻¹)	2,97 x 10 ⁻⁹	7,08 x 10 ⁻⁹	1,46 x 10 ⁻⁷
Limite de quantificação (mol L ⁻¹)	9,90 x 10 ⁻⁹	2,36 x 10 ⁻⁸	4,87 x 10 ⁻⁷

Observando os dados mostrados na Tabela 8, percebe-se que a LSV apresentou os valores mais elevados, com LD de 1,46 x 10⁻⁷ mol L⁻¹ e LQ de 4,87 x 10⁻⁷ mol L⁻¹, o que se deve a forma linear como o potencial é aplicado neste tipo de voltametria, fazendo com que a contribuição da corrente capacitiva seja alta para baixas concentrações de Pb(II). Já os limites obtidos para a DPV e SWV apresentaram valores significativamente menores que os alcançados pela LSV, devido a aplicação do potencial na forma de pulsos e a coleta dos valores de corrente apenas no fim de cada pulso, o que reflete em uma menor contribuição da corrente capacitiva nas determinações por DPV e SWV. Entre as técnicas de pulso, os melhores limites foram obtidos pela DPV, com um LD de 2,97 x 10⁻⁹ mol L⁻¹ e um LQ de 9,90 x 10⁻⁹ mol L⁻¹, sendo menores do que os obtidos pela SWV, que apresentou um LD de 7,08 x 10⁻⁹ mol L⁻¹ e um LQ de 2,36 x 10⁻⁸ mol L⁻¹. Mesmo com uma sensibilidade maior, os voltamogramas obtidos com SWV apresentaram uma linha base mais ruidosa, o que refletiu em um desvio padrão maior das provas em branco e conseqüentemente, em valores de LD e LQ mais altos do que os obtidos pela DPV. Desta forma, a voltametria de pulso diferencial (DPV) foi selecionada como o tipo de voltametria a ser utilizado para a determinação de Pb(II) utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}.

4.10 POTENCIALIDADE ANALÍTICA DO EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} EMPREGANDO UM TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO MAIOR

Como pôde ser observado no estudo referente ao tempo de pré-concentração de Pb(II) ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, são necessários pelo menos 20 min para se obter o valor máximo de corrente, o que reflete em uma maior sensibilidade e possivelmente em um menor limite de detecção. Assim, com o intuito de avaliar o máximo

desempenho do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e comparar com os valores obtidos para pré-concentração em 5 min, foi construída uma curva analítica empregando DPV para Pb(II) com concentrações entre $5,0 \times 10^{-9}$ – $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Para cada concentração de chumbo avaliada, foi empregado um eletrodo no qual foi pré-concentrado Pb(II) por 20 min, sendo os voltamogramas, o perfil de resposta e a faixa linear mostrados na Figura 51.

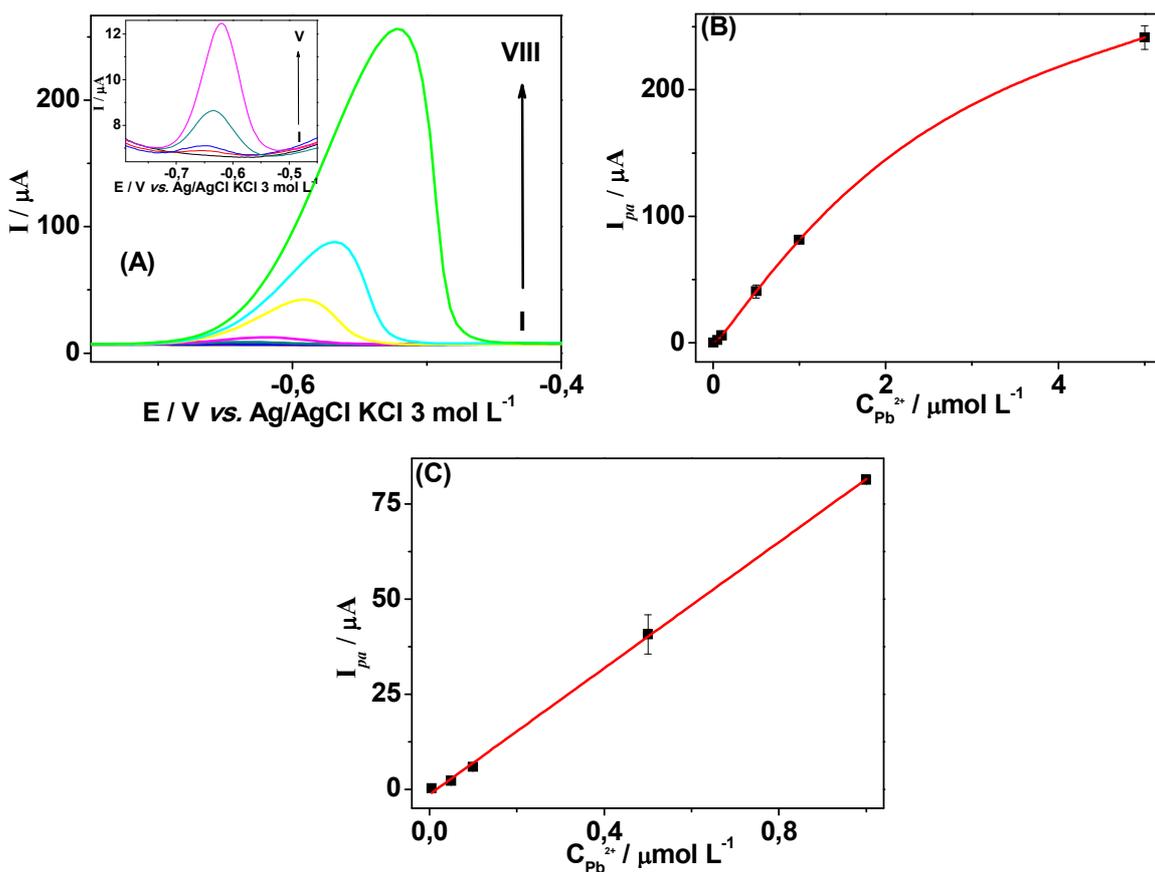


Figura 51 - (A) Voltamogramas de pulso diferencial obtidos com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} após pré-concentração por 20 min. em solução contendo Pb(II) (I) 0,0; (II) $5,0 \times 10^{-9}$; (III) $1,0 \times 10^{-8}$; (IV) $5,0 \times 10^{-8}$; (V) $1,0 \times 10^{-7}$; (VI) $5,0 \times 10^{-7}$; (VII) $1,0 \times 10^{-6}$; (VIII) $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Em detalhe voltamogramas I – V. (B) Perfil de variação de corrente para as concentrações de Pb(II) mostradas em A. (C) Curva analítica obtida a partir da faixa linear mostrada em B, sendo de $5,0 \times 10^{-9}$ – $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. (n = 3).

De acordo com os voltamogramas mostrados na Figura 51A e com o perfil dos valores de corrente apresentados na Figura 51B, é possível observar um aumento linear nas respostas voltamétricas do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para Pb(II) entre $5,0 \times 10^{-9}$ e $1,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, e um crescimento menos intenso para Pb(II) $5,0 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹. Assim, para a faixa de resposta linear encontrada, foi feita a regressão linear (Figura 51C), sendo obtida a equação $I_{pa} = -1,34 + 82,89C_{Pb(II)}$ ($R = 0,9991$), onde I_{pa} corresponde a corrente de pico anódico em μA e $C_{Pb(II)}$ é a concentração analítica de Pb(II) em $\mu mol L^{-1}$. Através das equações 17 e 18, foram calculados o LD e LQ, os

quais apresentaram valores de $1,17 \times 10^{-9}$ e $3,91 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, respectivamente. Comparando os valores obtidos para 5 e 20 min de pré-concentração, observa-se que para ambos os tempos tem-se uma faixa de resposta linear de duas décadas e meia (em mol L⁻¹), sendo que a faixa linear para 20 min de pré-concentração abrange menores valores de concentração. Observa-se também, uma maior sensibilidade para 20 min de pré-concentração, com um valor de $82,89 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$, contra $28,21 \mu\text{A } \mu\text{mol}^{-1} \text{ L}$ obtida com 5 min, o que gera consequentemente menor LD e LQ para 20 min, sendo de $1,17 \times 10^{-9}$ e $3,91 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, respectivamente, visto que os valores de LD e LQ para 5 min são de $2,97 \times 10^{-9}$ e $9,90 \times 10^{-9}$ mol L⁻¹, respectivamente. Porém, visando uma maior rapidez nas determinações, para a maioria das aplicações, 5 min de pré-concentração já são suficientes para a determinação de Pb(II) utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, sendo necessário utilizar 20 min apenas quando a concentração de chumbo presente na amostra for extremamente baixa.

Finalmente, é apresentado na Tabela 9 uma comparação entre a faixa de resposta linear e o valor de LD obtido através do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com 5 e 20 min de pré-concentração, com os valores apresentados em outros trabalhos disponíveis na literatura que também utilizaram eletrodos modificados com biochar ou bismuto para a determinação de Pb(II)

Tabela 9 – Comparação do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} com outros eletrodos modificados com biochar ou com bismuto utilizados na determinação voltamétrica de Pb(II)

Eletrodo	Técnica	LD (nmol L ⁻¹)	Faixa linear (nmol L ⁻¹)	Ref.
CMPE-Biochar	DPAdSV	9,80	50,00 – 10000,00	[83]
Bi/poly(p-ABSA)	DPASV	3,86	4,82 – 627,41	[143]
NCBFE	DPSV	0,63	8,20 – 134,65	[144]
NanoSiO ₂ /BiFE	SWASV	0,97	9,65 – 723,94	[145]
Bi-HA-CME	SWASV	24,13	48,26 – 965,25	[146]
sw-BiINTsGCE	SWASV	1,00	400,00 – 6000,00	[147]
BiMCTE	SWASV	9,65	48,26 – 2413,13	[148]
NC/IL-BiFE	SWASV	0,97	48,26 – 579,15	[149]
BiF/GCE	DPASV	3,86	6,27 – 96,53	[150]
Bi-CNT electrode	SWASV	6,27	9,65 – 482,63	[151]
EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} (20 min.) ¹	DPAdSV	1,17	5,00 – 1000,00	*
EPCM/Bch _{int} /Bi _{sup} (5 min.) ²	DPAdSV	2,97	10,00 – 5000,00	*

¹ EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi utilizado 20 min de pré-concentração de Pb(II)

² EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} no qual foi utilizado 5 min de pré-concentração de Pb(II)

* Eletrodos estudados neste trabalho.

Através da Tabela 9 é possível perceber que o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} tanto com 20 quanto com 5 min de pré-concentração de Pb(II), apresentam baixos limites de detecção, com valores próximos aos menores LDs relatados nos trabalhos pesquisados, além das maiores faixas lineares de resposta entre os eletrodos mostrados na Tabela 9. Estes resultados alcançados pelo EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} (5 e 20 min de pré-concentração de Pb(II)) devem-se em grande parte a alta capacidade de incorporação de Pb(II) na superfície do biochar, a presença de bismuto em escala nanométrica na superfície do eletrodo, além da otimização dos parâmetros analíticos inerentes a determinação de Pb(II) por voltametria de redissolução anódica.

4.11 EFEITO DE ESPÉCIES CONCOMITANTES

Para a determinação de Pb(II) em amostras reais, na grande maioria dos casos, a matriz da amostra provavelmente possuirá outras espécies concomitantes aos íons Pb(II). Tais espécies podem interferir de maneira significativa nas determinações voltamétricas de Pb(II), seja pela diminuição ou oscilação das respostas obtidas para o chumbo. Assim, foi avaliada a interferência de diversas espécies nas respostas voltamétricas para Pb(II) obtidas com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}. As espécies avaliadas e suas respectivas concentrações, incluído do Pb(II), tiveram por base os padrões de lançamento de efluentes em corpos de água preconizados pela Resolução 430 do CONAMA. Foi utilizado como base o CONAMA 430, pois esta resolução dispõe de limites para uma grande variedade de espécies, abrangendo inclusive as espécies que estão presentes e podem interferir na aplicação inicial proposta para o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, que é a determinação de Pb(II) liberado de tintas decorativas presentes em pratos de porcelana utilizados para alimentação. O estudo da interferência de espécies através dos valores estabelecidos pelo CONAMA 430 habilita o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para a determinação de Pb(II) em outros tipos de amostras, além daquela apresentada neste trabalho.

Para o estudo do efeito de espécies interferentes, inicialmente foi pré-concentrado Pb(II) ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} a partir de uma solução contendo apenas chumbo e a média dos valores de corrente obtidos nestas medidas (triplicata) foi tomada com valor de referência. Para a avaliação das espécies concomitantes, foi adicionada na solução de pré-concentração além do Pb(II), a espécie concomitante

a ser avaliada, sendo que tal solução foi utilizada para a pré-concentração de chumbo ao EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} por 5 min. As concentrações utilizadas das espécies, a porcentagem de sinal obtido na presença de cada interferente e a variação com relação ao valor de referência para Pb(II) são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10 – Espécies avaliadas, concentrações utilizadas e variações nos valores de corrente para a determinação de Pb(II).

Espécie	Concentração (mol L ⁻¹)	Corrente de pico obtida (%)	Varição na corrente de pico (%)
Pb(II)	2,40 x 10 ⁻⁶	100%	-
Ag ⁺	9.27 x 10 ⁻⁷	90.06%	-9,94%
As ³⁺	6.67 x 10 ⁻⁶	100.53%	+0,53%
Ba ²⁺	3.64 x 10 ⁻⁵	98.04%	-1,96%
Cd ²⁺	1.78 x 10 ⁻⁶	101.29%	+1,29%
Cl ⁻	7.05 x 10 ⁻³	97.78%	-2,22%
Cr ³⁺	1.92 x 10 ⁻⁵	101.29%	+1,29%
Cr(VI)	1.92 x 10 ⁻⁶	97.31%	-2,69%
Cu ²⁺	1.57 x 10 ⁻⁵	54.31%	-45,69%
F ⁻	5.26 x 10 ⁻⁴	97.55%	-2,45%
Fe ³⁺	2.69 x 10 ⁻⁴	12.22%	-87,78%
Hg ²⁺	4.99 x 10 ⁻⁸	101.29%	+1,29%
Mn ²⁺	1.82 x 10 ⁻⁵	98.52%	-1,48%
Ni ²⁺	3.41 x 10 ⁻⁵	95.42%	-4,58%
NO ₃ ⁻	1.61 x 10 ⁻⁴	97.36%	-2,64%
Se ⁴⁺	3.80 x 10 ⁻⁶	98.51%	-1,49%
Sn ²⁺	3.37 x 10 ⁻⁵	43.53%	-56,47%
SO ₄ ²⁻	2.60 x 10 ⁻³	97.37%	-2,63%
Zn ²⁺	7.65 x 10 ⁻⁵	98.06%	-1,94%

Foi considerado como interferente, a espécie que produziu uma variação na corrente de pico para a determinação de Pb(II) maior que ±5%. Assim, é possível perceber na Tabela 10, que a maioria das espécies não apresentaram interferências para a determinação de Pb(II), sendo elas: As³⁺, Ba²⁺, Cd²⁺, Cl⁻, Cr³⁺, Cr(VI), F⁻,

Hg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , NO_3^- , Se^{4+} , SO_4^{2-} e Zn^{2+} . Os íons Ag^+ mostraram uma leve interferência na resposta voltamétrica do Pb(II) , com uma variação na corrente de pico de -9,94%. Já interferências significativas foram observadas para as medidas voltamétricas realizadas na presença de Cu^{2+} , Fe^{3+} e Sn^{2+} , com diminuição nas correntes de pico anódica para Pb(II) de 45,69%, 87,78% e 56,47%, respectivamente. O efeito interferente destes três metais se deve em grande parte pela forte competição entre eles e o Pb(II) pelos sítios ativos do biochar, dificultando assim a pré-concentração de chumbo na superfície do eletrodo. Os efeitos causados pelas espécies interferentes (Ag^+ , Cu^{2+} , Fe^{3+} e Sn^{2+}) na determinação de Pb(II) pelo EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} podem ser contornadas pelo método de adição de padrão. Alternativamente, pode-se adicionar alguma espécie que forme um complexo estável com o íon interferente, assim como demonstrado por Yang e colaboradores [152], os quais minimizaram a interferência do Cu^{2+} com a adição de ferrocianeto na solução da amostra, devido à formação de um complexo pouco solúvel entre o ferrocianeto e o cobre. Em outro estudo, Alizadeh e colaboradores [138] mostraram que a adição de CN^- na solução contendo chumbo faz diminuir a interferência do Cu^{2+} e Fe^{3+} sem influenciar no sinal voltamétrico do Pb(II) .

4.12 APLICAÇÃO DO EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} PARA A DETERMINAÇÃO DE IONS Pb(II) LIBERADOS DE TINTAS PRESENTES EM PRATOS DE CERÂMICA

Algumas tintas aplicadas em pratos que são utilizados para a alimentação contêm chumbo em sua composição, especialmente quando fabricados em países onde as legislações que regulamentam este assunto não são cumpridas. A presença de chumbo em tintas utilizadas em pratos é especialmente perigosa devido a possibilidade de liberação deste metal pelo contato com alimentos ácidos ou básicos. Assim, seis amostras de pratos de origem chinesa foram inicialmente analisados por EDS, com o objetivo de identificar, de forma preliminar, a presença de chumbo nestes utensílios domésticos e observar em qual região dos pratos o chumbo está presente. As imagens das amostras de prato com seus respectivos espectros de EDS são mostrados na Figura 52.

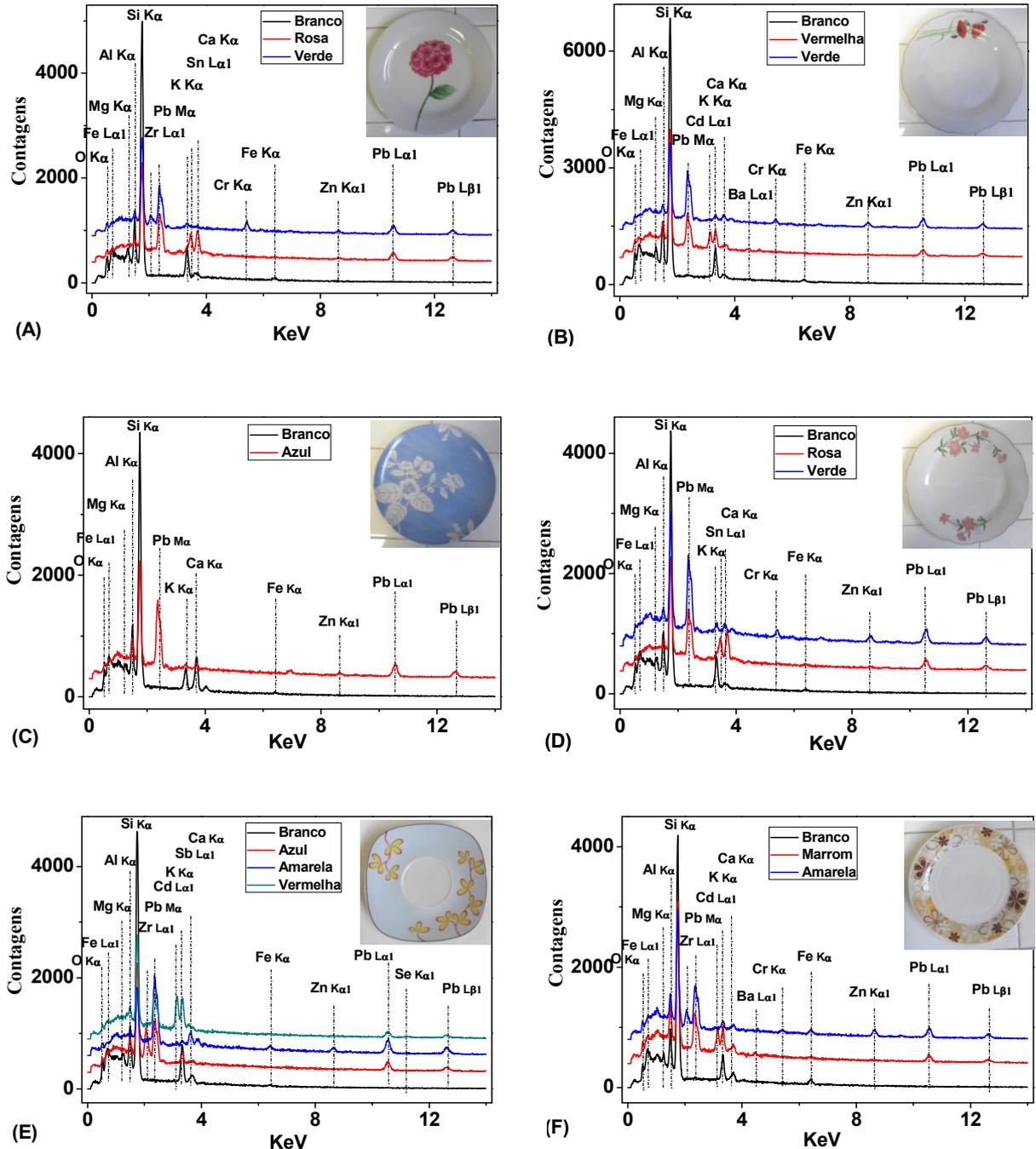


Figura 52 – Espectros de EDS obtidos em regiões das amostras contendo tintas e livre de tinta (branco), sendo os espectros mostrados em (A) correspondentes a amostra 1, (B) amostra 2, (C), amostra 3, (D) amostra 4, (E) amostra 5 e (F) amostra 6. Em detalhe a imagem de cada amostra.

Em todas as amostras de prato, foram feitas análises de EDS na região que não continha tinta (branco), apenas esmalte incolor que recobre o material cerâmico que constitui estes utensílios. Como pode ser observado nos espectros nomeados como branco nas Figuras 52A – F, em nenhuma das amostras foi identificado a presença de chumbo, apenas os elementos constituintes do esmalte e da cerâmica, sendo eles O, Fe, Mg, Al, Si, K e Ca, mostrando assim que o chumbo não está

presente na composição tanto do esmalte quanto da cerâmica. Já nas regiões dos pratos que continham tinta, foi feita uma análise para cada coloração diferente, sendo constatada a presença de chumbo em todas as regiões, independente da amostra e da cor da tinta utilizada. Assim, como pode ser observado nas Figuras 52A – F, para os espectros de EDS referentes às regiões coloridas, foi identificado a presença de chumbo em tintas de cor rosa, verde, vermelha, azul, amarela e marrom, além de outros metais que também fazem parte da constituição destas tintas, sendo eles Zr, Sn, Cr, Zn, Cd, Ba, Sb e Se.

Com base nos resultados de EDS, foram feitos testes de liberação de chumbo nas regiões coloridas de todas as amostras. Adicionalmente, as regiões brancas das amostras 1, 2 e 4, as quais continham apenas esmalte também foram submetidas ao teste de liberação. Já nas amostras 3, 5 e 6, não foram realizados o teste na região branca devido a pequena área não recoberta com tinta nestas amostras.

Para o teste de liberação de chumbo foi empregada uma solução de ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$, como forma de simular a ação do vinagre e de alimentos ácidos sobre o chumbo das tintas presentes nas amostras de prato. Uma alíquota entre 50 – 300 μL da solução de ácido acético $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ utilizada no teste de liberação de chumbo foi adicionada sem nenhum tratamento a solução de pré-concentração, a qual foi utilizada para incorporação de Pb(II) a superfície do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} por 5 min. Como observado nos espectros de EDS obtidos para as 6 amostras, diversos metais estão presentes, incluído o Fe e Sn, os quais são potenciais interferentes para a resposta do Pb(II). Assim, para evitar possíveis problemas nas determinações voltamétricas de Pb(II), foi utilizado o método de adição de padrão, sendo realizadas 3 adições de solução padrão de Pb(II) na solução de pré-concentração que continha a alíquota da amostra. As curvas de adição de padrão referentes às determinações do chumbo liberado de cada uma das 6 amostras são mostrados na Figura 53, na qual é apresentada também os voltamogramas correspondentes a estas determinações.

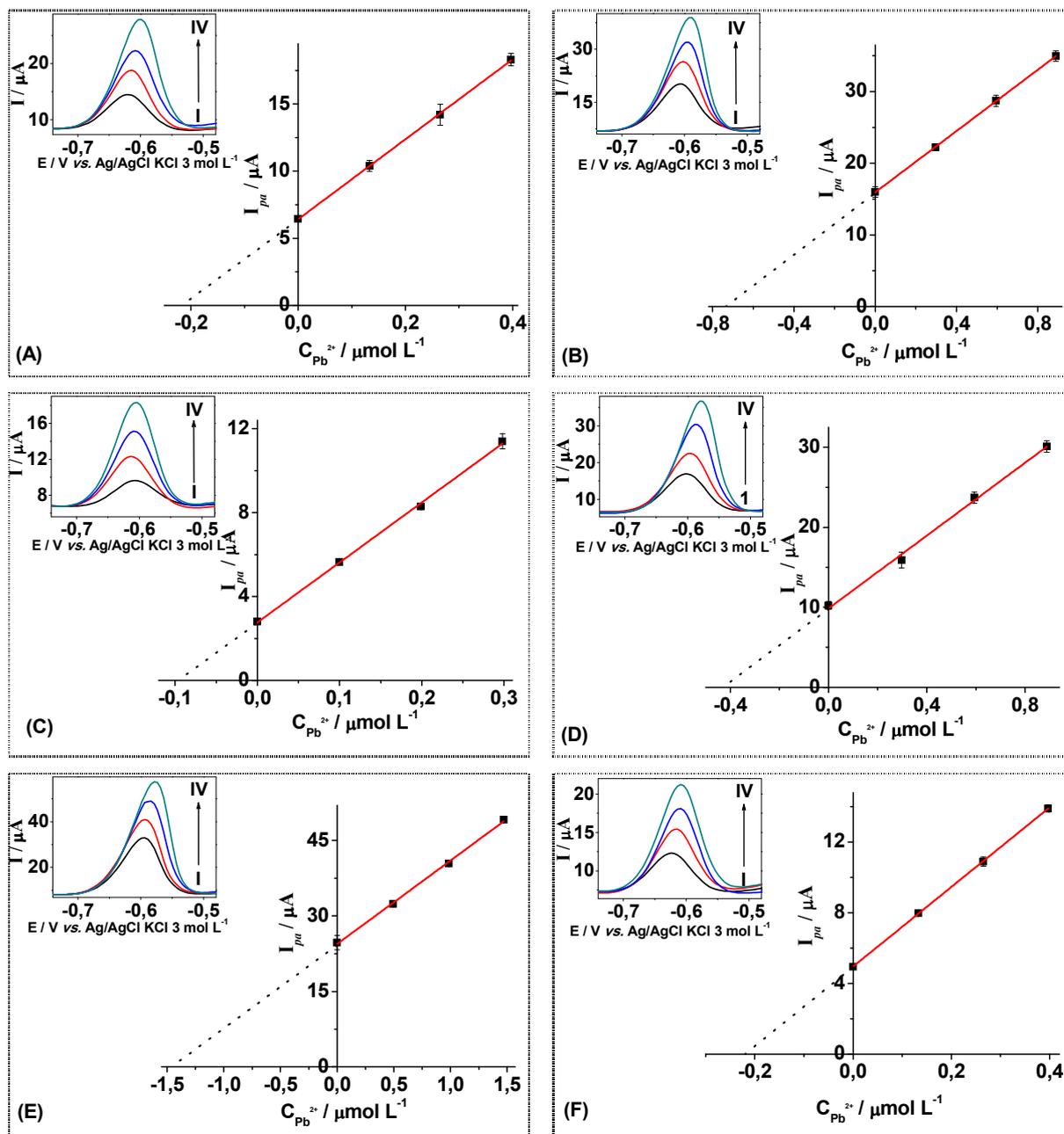


Figura 53 – Curvas de adição de padrão obtidas por DPV com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para a determinação de Pb(II) liberado da tinta presente em pratos, onde (A) representa a amostra 1, (B) amostra 2, (C), amostra 3, (D) amostra 4, (E) amostra 5 e (F) amostra 6. Em detalhe os voltamogramas obtidos para cada amostra, sendo (I) correspondente ao sinal da amostra, (II) a 1^o adição de padrão, (III) a 2^o adição de padrão e (IV) a 3^o adição de padrão. (n = 3).

De acordo com as curvas de adição de padrão e com os voltamogramas mostrados nas Figuras 53A – F, foi constatada a presença de chumbo em todas as soluções de ácido acético 0,10 mol L⁻¹ utilizadas no teste de liberação de chumbo das áreas coloridas das amostras 1 a 6. Isto indica que o chumbo presente em tintas utilizadas em pratos pode ser liberado pela ação de ácidos fracos, gerando um

enorme risco na contaminação de alimentos ácidos quando colocados nestes utensílios domésticos.

Observou-se também que para todas as amostras, foram obtidas curvas de adição de padrão lineares, indicando que a eventual presença de outros metais identificados nas análises de EDS não afetaram a determinação de Pb(II) com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}. Desta forma, as equações de regressão linear e os coeficientes de correlação linear obtidos foram:

$$\text{- Amostra 1: } I_{pa} = 6,42 + 29,77C_{Pb(II)} \quad (R = 0,9997) \quad (19)$$

$$\text{- Amostra 2: } I_{pa} = 15,95 + 21,36C_{Pb(II)} \quad (R = 0,9998) \quad (20)$$

$$\text{- Amostra 3: } I_{pa} = 2,77 + 28,61C_{Pb(II)} \quad (R = 0,9984) \quad (21)$$

$$\text{- Amostra 4: } I_{pa} = 9,86 + 22,75C_{Pb(II)} \quad (R = 0,9948) \quad (22)$$

$$\text{- Amostra 5: } I_{pa} = 24,43 + 16,57C_{Pb(II)} \quad (R = 0,9984) \quad (23)$$

$$\text{- Amostra 6: } I_{pa} = 4,96 + 22,50C_{Pb(II)} \quad (R = 0,9999) \quad (24)$$

onde I corresponde a corrente de pico em μA e $C_{Pb(II)}$ é a concentração de Pb(II) em $\mu\text{mol L}^{-1}$.

Com base nas equações de regressão linear descritas acima, e considerando a diluição da amostras devido a adição na solução de pré-concentração, foi possível calcular a concentração do chumbo liberado da área colorida de cada prato. Como forma de validar o método proposto (DPAdSV), os resultados obtidos para a determinação de chumbo com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} foram comparados com os resultados encontrados pelo método de ICP-OES, sendo mostradas na Tabela 11 as concentrações de Pb(II) determinadas em cada método.

Tabela 11 – Concentrações de chumbo liberado da tinta presente nas amostras de pratos através de DPAdSV e ICP-OES.

Amostra	DPAdSV (mg L ⁻¹)	ICP-OES (mg L ⁻¹)	Varição (%)
01	2,24	2,30	2,61
02	5,16	5,39	4,27
03	4,01	4,08	1,72
04	2,99	3,04	1,64
05	12,20	12,22	0,16
06	4,57	4,73	3,38

É possível observar na Tabela 11 que os valores encontrados para o chumbo são altos e potencialmente perigosos para a saúde humana. As concentrações de chumbo determinadas pela DPAdSV utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e pelo ICP-OES para as 6 amostras de prato, apresentam uma grande concordância entre os valores, com um desvio menor que 5%, o que confirma a capacidade do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} em ser utilizado na determinação de Pb(II) em amostras reais, mesmo na presença de outros metais.

Aplicando o teste t pareado para os resultados obtidos empregando-se os dois métodos, o valor calculado para t foi de 3,02, sendo menor que o valor crítico estabelecido para um nível de confiança de 99% e 5 graus de liberdade, que é de 4,03 [12], indicando que não há diferenças significativas entre os resultados obtidos pelo EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e pelo ICP-OES.

É possível observar também a correlação entre os valores obtidos pelos dois métodos construindo um gráfico onde o eixo x corresponde as concentrações de Pb(II) encontradas pelo EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} e no eixo y os valores obtidos pelo ICP-OES (Figura 54). Fazendo a regressão linear, encontra-se um valor de R = 0,99941, além de uma inclinação de 0,99475 e de um intercepto com valor de 0,12561.

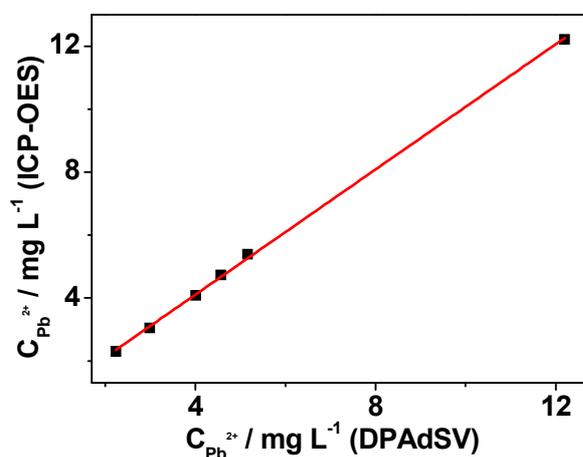


Figura 54 – Correlação entre os valores para Pb(II) liberado das amostras de prato determinados por DPAdSV e ICP-OES.

Por fim, as soluções utilizadas no teste de liberação de chumbo das áreas brancas das amostras 1, 2 e 4 não apresentaram a presença de chumbo, tanto na determinação voltamétrica com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} quanto por ICP-OES, confirmando assim que a chumbo realmente está presente apenas na composição das tintas empregas nestes pratos e não no esmalte ou na cerâmica.

5 CONCLUSÕES

A construção do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} se mostrou fácil e rápida, visto que a introdução do biochar ocorre diretamente na pasta, o qual precisa ser simplesmente homogeneizado com grafite e óleo mineral por 10 minutos antes de ser colocado no suporte do eletrodo. Já para a incorporação de íons bismuto, basta deixar o eletrodo imerso por apenas 30 segundos em uma solução contendo íons Bi(III) em circuito aberto e com agitação constante.

O EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} apresentou uma alta capacidade de pré-concentração de Pb(II) em sua superfície, devido a adição de biochar, que possui uma grande concentração de grupos funcionais e óxidos minerais, os quais foram caracterizados pelas análises de FTIR e EDS e possibilitam ao eletrodo complexar íons Pb(II) em sua superfície.

A resposta eletroquímica do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para a determinação voltamétrica de íons Pb(II) apresentou uma significativa melhora quando comparado ao eletrodo que não possuía bismuto em sua superfície. Isto se deve a capacidade do bismuto em interagir com o chumbo, como sugerido pelas análises de MEV e EDS, o que é facilitado pelo tamanho reduzido com que o bismuto está presente na superfície do eletrodo, com um diâmetro médio de 42 nm.

Após a otimização dos parâmetros experimentais inerentes ao procedimento voltamétrico, com destaque para a utilização de soluções de ácido acético/acetato de sódio 0,01 mol L⁻¹, o qual diminuiu o efeito da complexação do acetato com os íons Pb(II), juntamente com o pH adequado e com os parâmetros instrumentais otimizados, foi obtido uma resposta para Pb(II) 438% maior quando comparado ao EPCM/Bch_{int}, alcançando assim limites de detecção de 2,97 x 10⁻⁹ e 1,17 x 10⁻⁹ mol L⁻¹ para 5 e 20 minutos de pré-concentração, respectivamente, além de uma ampla faixa linear, sendo de 1,00 x 10⁻⁸ – 5,00 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ para 5 min e 5,00 x 10⁻⁹ – 1,00 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ para 20 min.

Adotando a estratégia de pré-concentração de Pb(II) em circuito aberto, foi observada a interferência sobre a resposta voltamétrica do Pb(II) de apenas 4 espécies (Ag⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ e Sn²⁺) de um total de 18 espécies avaliadas. Desta forma, utilizando o método de adição de padrão, o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} apresentou respostas lineares que permitiu a determinação dos íons Pb(II) liberado da tinta presente em

pratos utilizados para a alimentação. Tais resultados apresentaram concordância estatística com os obtidos pelo ICP-OES.

O método proposto no presente trabalho para a determinação de Pb(II) utilizando o EPCM/Bchi_{int}/Bi_{sup} submetido a condições de DPVAdSV caracteriza-se pelo:

- Baixo custo: visto que a construção de cada eletrodo modificado utiliza materiais de baixo custo e fácil obtenção e aliado aos equipamentos utilizados na detecção eletroquímica que apresentam um preço muito menor do que de aqueles utilizados por outras técnicas analíticas (cromatográficas e espectroscópicas);

- Portabilidade: como a etapa de pré-concentração é realizada sem aplicação de potencial (circuito aberto), o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} pode ser levado a campo para pré-concentração de Pb(II). Adicionalmente, caso seja necessário a determinação *in loco*, pode-se realizar a leitura em potenciostatos portáteis que funcionam com bateria.

- Rapidez: tempo total de análise em 6 minutos e 30 segundos (5 minutos para pré-concentração, 30 segundos para redução e 1 minuto para redissolução).

- Alta detectabilidade: possibilidade de determinar a presença de Pb(II) em nmol L⁻¹.

PERSPECTIVAS FUTURAS

Devido a baixa quantidade de espécies interferentes e a pré-concentração em circuito aberto, pode ser avaliada a aplicação do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para a determinação de Pb(II) em amostras de outras áreas, tais como ambiental e farmacêutica.

Considerando que o biochar apresenta uma alta capacidade de sorção de espécies orgânicas [61] e que são relatados ótimos resultados na determinação destas espécies com eletrodos modificados com bismuto [43], estudos podem ser realizados para avaliar a resposta voltamétrica do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para a determinação de espécies orgânicas.

Novos estudos podem ser feitos para avaliar o emprego do EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup} para a determinação de outros íons metálicos, visto que muitos dos parâmetros otimizados para o Pb(II) podem ser utilizados com outros íons metálicos. Como forma de demonstrar tal potencialidade, foi feita uma análise simultânea de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Ag(I) com o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}, sendo utilizada uma solução de pré-concentração contendo os íons metálicos nas seguintes concentrações: $7,65 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de Zn(II), $2,40 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Cd(II), $2,40 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Pb(II) e $2,40 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Ag(I). O voltamograma obtido é mostrado na Figura 55.

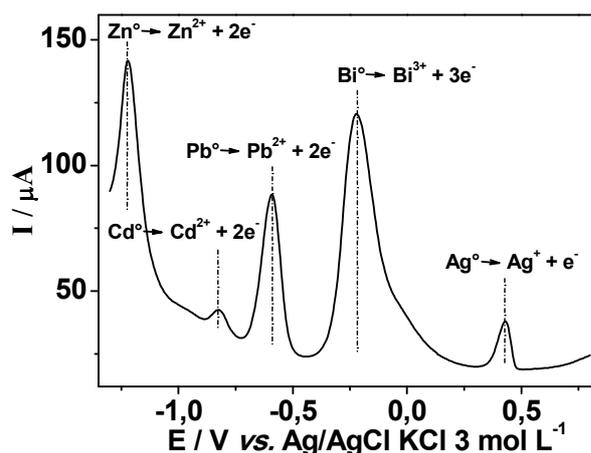


Figura 55 – Voltamograma de pulso diferencial obtido para a determinação simultânea de Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Ag(I) utilizando o EPCM/Bch_{int}/Bi_{sup}.

Podem ser observados no voltamograma apresentado na Figura 55 os picos anódicos referentes aos metais analisados (Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Ag(I)), além do pico correspondente ao bismuto presente no eletrodo. É possível observar ótimas

separações entre os picos, os quais apresentam também grandes intensidades de corrente, mostrando assim a potencialidade que este eletrodo tem para a determinação simultânea de diversos íons metálicos, e não só para a determinação de Pb(II).

REFERÊNCIAS

- [1] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. **Electrochemical Methods: Fundamentals and applications**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 2001.
- [2] DURST, R. A.; BÄUMNER, A. J.; MURRAY, R. W.; BUCK, R. P.; ANDRIEUX, C. P. Chemically modified electrodes: recommended terminology and definitions. **Pure and Applied Chemistry**, v. 68, n. 6, p. 1317-1323, 1997.
- [3] QUINTANA, J. C.; ARDUINI, F.; AMINE, A.; PUNZO, F.; DESTRI, G. L.; BIANCHINI, C.; ZANE, D.; CURULLI, A.; PALLESCHI, G.; MOSCONE, D. A comparative study of bismuth-modified screen-printed electrodes for lead detection. **Analytica Chimica Acta**, v. 707, n. 1, p. 171-177, 2011.
- [4] BEESLEY, L.; MORENO-JIMÉNEZ, E.; GOMEZ-EYLES, J. L. Effect of biochar and greenwaste compost amendments on mobility bioavailability and toxicity of inorganic and organic contaminants in a multi-element polluted soil. **Environmental Pollution**, v. 158, n. 1, p. 2282-2287, 2010.
- [5] LYNCH, R.; ELLEDGE, B.; PETERS, C. An assessment of lead leachability from lead-glazed ceramic cooking vessels. **Journal of Environmental Health**, v. 70, n. 9, p. 36-40, 2008.
- [6] SOUZA, D.; MACHADO, S. A. S.; AVACA, L. A. Voltametria de onda quadrada. Primeira parte: aspectos teóricos. **Química Nova**, v. 26, n. 1, p. 81-89, 2003.
- [7] BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O. **Electrochemistry: principles, methods, and applications**. 1ed. Coimbra: Oxford University Press, 1993.
- [8] BAGOTSKY, V.S. **Fundamentals of electrochemistry**. 2ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
- [9] GULABOSKI, R.; PEREIRA, C. M. Electroanalytical Techniques and Instrumentation in Food Analysis. In: ÖTLES, S. **Handbook of Food Analysis Instruments**. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2009.
- [10] KORYTA, J.; DVORÁK, J.; KAVAN, L. **Principles of Electrochemistry**. 2ed. Chichester: John Wiley & Sons, 1993.
- [11] ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. **Chemkeys**, 2003.
- [12] HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R. **Princípios de Análise Instrumental**. 6 ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.
- [13] WANG, J. **Analytical Electrochemistry**. 3 ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2006.
- [14] HARRIS, D. C. **Quantitative Chemical Analysis**. 8 ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010.

- [15] FOGG, A. G.; WANG, J. Terminology and convention for electrochemical stripping analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 71, n. 5, p. 891-897, 1999.
- [16] AGOSTINHO, S. M. L.; VILLAMIL, R. F. V.; NETO, A. A.; ARANHA, H. O. O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 813-817, 2004.
- [17] LIU, C.C. Electrochemical Sensors. In: BRONZINO, J. D. **The Biomedical Engineering Handbook**. 2 ed. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2000.
- [18] LOWINSOHN, D.; BERTOTTI, M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismo de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1318-1325, 2006.
- [19] GALLI, A.; SOUZA, D.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos. **Química Nova**, v. 29, n. 1, p. 105-112, 2006.
- [20] BAREK, J.; ZIMA, J. Eighty years of polarography – History and future. **Electroanalysis**, v. 15, n. 5-6, p. 467-472, 2003.
- [21] LI, G.; MIAO, P. **Electrochemical Analysis of Proteins and Cells**. New York: Springer, 2013.
- [22] GILMARTIN, M. A. T.; HART, J. P. Sensing with chemically and biologically modified carbon electrodes: a review. **Analyst**, v. 120, n. 1, p. 1029-1045, 1995.
- [23] PEREIRA, A. C.; SANTOS, A. S.; KUBOTA, L. T. Tendências em modificação de eletrodos amperométricos para aplicações eletroanalíticas. **Química Nova**, v. 25, n. 6, p. 1012-1021, 2002.
- [24] ZEN, J. M.; KUMAR, A. S.; TSAI, D. M. Recent updates of chemically modified electrodes in analytical chemistry. **Electroanalysis**, v. 15, n. 13, p. 1073-1087, 2003.
- [25] KIMMEL, D. W.; LEBLANC, G.; MESCJIEVITZ, M. E.; CLIFFEL, D. E. Electrochemical sensors and biosensors. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 685-707, 2012.
- [26] SOUZA, M. F. B. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. **Química Nova**, v. 20, n. 2, p. 191-195, 1997.
- [27] SVANCARA, I.; KOTZIAN, P.; BARTOS, M.; VYTRAS, K. Groove electrodes: A new alternative of using carbon pastes in electroanalysis. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 7, p. 657-662, 2005.
- [28] SVANCARA, I.; BALDRIANOVÁ, L.; TESARAVÁ, E.; HOCEVAR, S. B.; ELSUCCARY, S. A. A.; ECONOMOU, A.; SOTIROPOULOS, S.; OGOREVC, B.;

VYTRAS, K. Recent advances in anodic stripping voltammetry with bismuth-modified carbon paste electrodes. **Electroanalysis**, v. 18, n. 2, p. 177-185, 2006.

[29] RODRIGUEZ, J. A.; IBARRA, I. S.; GALAN-VIDAL, C. A.; VEGA, M.; BARRADO, E. Multicommutated anodic stripping voltammetry at tubular bismuth film electrode for lead determination in gunshot residues. **Electroanalysis**, v. 21, n. 3-5, p. 452-458, 2009.

[30] HOCEVAR, S.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; OGOREVC, B. Novel electrode for electrochemical stripping analysis based on carbon paste modified with bismuth powder. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 4, p. 706-710, 2005.

[31] ZIMA, J.; SVANCARA, I.; BAREK, J.; VYTRAS, K. Recent advances in electroanalysis of organic compounds at carbon paste electrodes. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 39, n. 1, p. 204-227, 2009.

[32] SVANCARA, I.; WALCARIUS, A.; KALCHER, K.; VYTRAS, K. Carbon paste electrodes in the new Millennium. **Central European Journal of Chemistry**, v. 7, n. 4, p. 598-656, 2009.

[33] STOZHKO, N. Y.; MALAKHOVA, N. A.; FYODOROV, M. V.; BRAININA, K. Z. Modified carbon-containing electrodes in stripping voltammetry of metals. Part I. Glassy carbon and carbon paste electrodes. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 10, p. 1185-1204, 2008.

[34] SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; KALCHER, K.; WALCARIUS, A.; WANG, J. Carbon paste electrode in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 21, n. 1, p. 7-28, 2009.

[35] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. **Chemistry of Elements**. 2 ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997.

[36] HOFMANN, P. The surface of bismuth: structural and electronic properties. **Progress in Surface Science**, v. 81, n. 1, p. 191-245, 2006.

[37] GUERRA, W.; ALVES, F. E.; SILVA, K. C. C. Bismuto. **Química Nova na Escola**, v. 33, n. 3, p. 1-2, 2011.

[38] WANG, J.; LU, J.; HOCEVAR, S. B.; FARIAS, P. A. M. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. **Analytical Chemistry**, v. 72, n. 14, p. 3218-3222, 2000.

[39] JAIMEZ, J. B.; JOYA, M. R.; ORTEGA, J. B. Bismuth electrodes, an alternative in stripping voltammetry. **Journal of physics: Conference Series**, v. 466, n. 1, p. 1-4, 2013.

[40] WANG, J. Stripping analysis at bismuth electrodes: a review. **Electroanalysis**, v. 17, n. 15-16, p. 1341-1346, 2005.

- [41] KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A. Bismuth film electrode for adsorptive stripping voltammetry – electrochemical and microscopic study. **Electrochemistry Communications**, v. 6, n. 1, p. 99-104, 2004.
- [42] FLECHSIG, G. U.; KIENBAUM, M.; GRÜNDLER, P. Ex situ atomic force microscopy of bismuth film deposition at carbon paste electrodes. **Electrochemistry Communications**, v. 7, n. 1, p. 1091-1097, 2005.
- [43] SVANCARA, I.; PRIOR, C.; HOCEVAR, S. B.; WANG, J. A decade with bismuth-based electrodes in electroanalysis. **Electroanalysis**, v. 22, n. 13, p. 1405-1420, 2010.
- [44] DEÝLOVÁ, D.; VYSKOCIL, V.; BAREK, J.; ECONOMOU, A. Bismuth film electrode at a silver solid amalgam substrate as a new tool for voltammetric determination of electrochemically reducible organic compounds. **Talanta**, v. 102, n. 1, p. 68-74, 2012.
- [45] ARDUINI, F., CALVO, J. Q.; AMINE, A.; PALLESCHI, G.; MOSCONE, D. Bismuth-modified electrodes for lead detection. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1295-1304, 2010.
- [46] SERRANO, N.; ALBERICH, A.; CRUZ, J. M. D.; ARIÑO, C.; ESTEBAN, M. Coating methods, modifiers and applications of bismuth screen-printed electrodes. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 46, n. 1, p. 15-29, 2013.
- [47] ECONOMOU, A. Bismuth-film electrodes: recent developments and potentialities for electroanalysis. **Trends in Analytical Chemistry**, v. 24, n. 4, p. 334-340, 2005.
- [48] PAULIUKAITE, R.; METELKA, R.; SVANCARA, I.; KRÓLICKA, A.; BOBROWSKI, A.; VYTRAS, K.; NORKUS, E.; KALCHER, K. Carbon paste electrodes modified with Bi₂O₃ as sensors for the determination of Cd and Pb. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 374, n. 1, p. 1155-1158, 2002.
- [49] LEE, G. J.; KIM, C. K.; LEE, M. K.; RHEE, C. K. Effect of phase stability degradation of bismuth on sensor characteristics of nano-bismuth fixed electrode. **Talanta**, v. 83, n. 1, p. 682-685, 2010.
- [50] CAMPBELL, F. W.; COMPTON, R. G. The use of nanoparticle in electroanalysis: an updated review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 396, n. 1, p. 241-259, 2010.
- [51] RICO, M. A. G.; MARÍN, M. O.; GIL, E. P. Modification of carbon screen-printed electrodes by adsorption of chemically synthesized Bi nanoparticle for the voltammetric stripping detection of Zn(II), Cd(II) and Pb(II). **Talanta**, v. 80, n. 1, p. 631-635, 2009.
- [52] LEE, G. J.; LEE, H. M.; UHM, Y. R.; LEE, M. K.; RHEE, C. K. Square-wave voltammetric determination of thallium using surface modified thick-film graphite electrode with Bi nanopowder. **Electrochemistry Communications**, v. 10, n. 1, p. 1920-1923, 2008.

- [53] PIANKOVA, L. A.; MALAKHOVA, N. A.; STOZHKO, N. Y.; BRAININA, K. Z.; MURZAKAEV, A. M.; TIMOSHENKOVA, O. R. Bismuth nanoparticle in adsorptive stripping voltammetry of nickel. **Electrochemistry Communications**, v. 13, n. 1, p. 981-984, 2011.
- [54] WANG, Z.; LI, L.; LIU, E. Graphene ultrathin film electrodes modified with bismuth nanoparticle and polyaniline porous layers for detection of lead and cadmium ions in acetate buffer solutions. **Thin Solid Films**, v. 544, n. 1, p. 362-367, 2013.
- [55] HWANG, G. H.; HAN, W. K.; HONG, S. J.; PARK, J. S.; KANG, S. G. Determination of trace amounts of lead and cadmium using a bismuth/glassy carbon composite electrode. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 1432-1436, 2009.
- [56] AMELOOT, N.; GRABER, E. R.; VERHEIJEN, F. G. A.; NEVE, S. Interactions between biochar stability and soil organisms: review and research need. **European Journal of Soil Science**, v. 64, n. 1, p. 379-390, 2013.
- [57] LEHMANN, J.; STEPHEN J. **Biochar for Environmental Management**. 1 ed. London: Earthscan, 2009.
- [58] SHACKLEY, S.; CARTER, S.; KNOWLES, T.; MIDDELINK, E.; HAEFELE, S.; SOHI, S.; CROSS, A.; HASZELDINE, S. Sustainable gasification-biochar systems? A case-study of rice-husk gasification in Cambodia, Part I: Context, chemical properties, environmental and health and safety issues. **Energy Policy**, v. 42, n. 1, p. 49-58, 2012.
- [59] IBI. Standardized product definition and product testing guidelines for biochar that is used in soil. **International Biochar Initiative**, 2012.
- [60] RONSSE, F.; HECKE, S.; DICKINSON, D.; PRINS, W. Production and characterization of slow pyrolysis biochar: influence of feedstock type and pyrolysis conditions. **Global Change Biology Bioenergy**, v. 5, n. 2, p. 104-115, 2013.
- [61] AHMAD, M.; RAJAPAKSHA, A. U.; LIM, J. E.; ZHANG, M.; BOLAN, N.; MOHAN, D.; VITHANAGE, M.; LEE, S. S.; OK, Y. S. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. **Chemosphere**, v. 99, n. 1, p. 19-33, 2014.
- [62] CANTRELL, K. B.; HUNT, P. G.; UCHIMIYA, M.; NOVAK, J. M.; RO, K. S. Impact of pyrolysis temperature and manure source on physicochemical characteristics of biochar. **Bioresource Technology**, v. 107, n. 1, p. 419-428, 2012.
- [63] CHEN, B.; CHEN, Z. Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. **Chemosphere**, v. 76, n. 1, p. 127-133, 2009.
- [64] SOHI, S.; KRULL, E.; CAPEL, E. L.; BOL, B. A Review of biochar and its use and function in soil. **Advances in Agronomy**, v. 105, p. 47-82, 2010.

- [65] WU, W.; YANG, M.; FENG, Q.; MCGROUTHER, K.; WANG, H.; LU, H.; CHEN, Y. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. **Biomass and Bioenergy**, v. 47, p. 268-276, 2012.
- [66] LEHMANN, J.; RILLIG, M. C.; THIES, J.; MASIELLO, C. A.; HOCKADAY, W. C.; CROWLEY, D. Biochar effects on soil biota – A review. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 43, p. 1812-1836, 2011.
- [67] GAUNT, J.; LEHMANN, J. Energy balance and emissions associated with biochar sequestration and pyrolysis bioenergy production. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 11, p. 4152-4158, 2008.
- [68] WOOLF, D.; AMONETTE, J. E.; PERROTT, F. A. S.; LEHMANN, J.; JOSEPH, S. Sustainable biochar to mitigate global climate change. **Nature Communications**, v. 1, n. 56, p. 1-9, 2010.
- [69] CHEN, B.; ZHOU, D.; ZHU, L. Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromatic contaminants by biochar of pine needles with different pyrolytic temperatures. **Environmental Science & Technology**, v. 42, n. 1, p. 5137-5143, 2008.
- [70] AHMAD, M.; LEE, S. S.; DOU, X.; MOHAN, D.; SUNG, J. K.; YANG, J. E.; OK, Y. S. Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. **Bioresource Technology**, v. 118, n. 1, p. 536-544, 2012.
- [71] SUN, K.; KEILUWEIT, M.; KLEBER, M.; PAN, Z.; XING, B. Sorption of fluorinated herbicides to plant biomass-derived biochars as a function of molecular structure. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 9897-9903, 2011.
- [72] XU, R.; XIAO, S.; YUAN, J.; ZHAO, A. Adsorption of methyl violet from aqueous solutions by the biochars derived from crop residues. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 1, p. 10293-10298, 2011.
- [73] QIU, Y.; ZHENG, Z.; ZHOU, Z.; SHENG, G. D. Effectiveness and mechanisms of dye adsorption on a straw-based biochar. **Bioresource Technology**, v. 100, n. 1, p. 5348-5351, 2009.
- [74] TEIXIDÓ, M.; PIGNATELLO, J.; BELTRÁN, J. L.; GRANADOS, M.; PECCIA, J. Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (biochar). **Environmental Science & Technology**, v. 45, n. 1, p. 10020-10027, 2011.
- [75] DONG, X.; MA, L. Q.; LI, Y. Characteristics and mechanisms of hexavalent chromium removal by biochar from sugar beet tailing. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1, p. 909-915, 2011.
- [76] KONG, H.; HE, J.; GAO, Y.; WU, H.; ZHU, X. Cosorption of phenanthrene and mercury(II) from aqueous solution by soybean stalk-based biochar. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 1, p. 12116-12123, 2011.

[77] UCHIMIYA, M.; WARTELLE, L. H.; KLASSON, K. T.; FORTIER, C. A.; LIMA, I. M. Influence of Pyrolysis Temperature on Biochar Property and Function as a Heavy Metal Sorbent in Soil. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 59, n. 6, p. 2501-2510, 2011.

[78] KOLODYNSKA, D.; WNETRZAK, R.; LEAHY, J. J.; HAYES, M. H. B.; KWAPINSKI, W.; HUBICKI, Z. Kinetic and adsorptive characterization of biochar in metal ions removal. **Chemical Engineering Journal**, v. 197, n. 1, p. 295-305, 2012.

[79] BEESLEY, L.; DICKINSON, N. Carbon and trace element fluxes in the pore water of an urban soil following greenwaste compost, woody and biochar amendments, inoculated with the earthworm *Lumbricus terrestris*. **Soil Biology & Biochemistry**, v. 43, n. 1, p. 188-196, 2011.

[80] FELLET, G.; MARCHIOL, L.; VEDOVE, G. D.; PERESSOTTI, A. Application of biochar on mine tailings: Effects and perspectives for land reclamation. **Chemosphere**, v. 83, n. 9, p. 1262-1267, 2011.

[81] MOHAN, D.; SARSWAT, A.; OK, Y. S.; PITTMAN Jr, C. U. Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable absorbent – a critical review. **Bioresource Technology**, v. 160, n. 1, p. 191-202, 2014.

[82] TANG, J.; ZHU, W.; KOOKANA, R.; KATAYAMA, A. Characteristics of biochar and its application in remediation of contaminated soil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 116, n. 6, p. 653-659, 2013.

[83] SUGUIHIRO, T. M.; OLIVEIRA, P. R.; REZENDE, E. I. P.; MANGRICH, A. S.; MARCOLINO JR, L. H.; BERGAMINI, M. F. An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination. **Bioresource Technology**, v. 143, p. 40-45, 2013.

[84] HOUSE, J. E. **Inorganic Chemistry**. San Diego: Academic Press, 2008.

[85] HERNBERG, S. Lead poisoning in a historical perspective. **American Journal of Industrial Medicine**, v. 38, n. 1, p. 244-254, 2000.

[86] CASAS, J. S.; SORDO, J. An overview of the historical importance, occurrence, isolation, properties and applications of lead. In: CASAS, J. S.; SORDO, J. **Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2006.

[87] WHO. Exposure to lead: a major public health concern. **World Health Organization**. Geneva, 2010.

[88] PAPANIKOLAOU, N. C.; HATZIDAKI, E. G.; BELIVANIS, S.; TZANAKAKIS, G. N.; TSATSAKIS, A. M. Lead toxicity update. A brief review. **Medical Science Monitor**, v. 11, n. 10, p. 329-336, 2005.

[89] GIDLOW, D. A. Lead toxicity. **Occupational Medicine**, v. 54, n. 2, p. 76-81, 2004.

[90] FLORA, S. J. S.; FLORA, G.; SAXENA, G. Environmental occurrence, health effects and management of lead poisoning. In: CASAS, J. S.; SORDO, J. **Lead: Chemistry, Analytical Aspects, Environmental Impact and Health Effects**. 1 ed. Amsterdam: Elsevier, 2006.

[91] WHO. Global health risks: mortality and burden of disease attributable to selected major risks. **World Health Organization**. Geneva, 2009.

[92] KESSLER, R. Lead-based decorative paints: where are they still sold – and why ? **Environmental Health Perspectives**, v. 122, n. 4, p. 96-103, 2014.

[93] LIN, G. Z.; PENG, R. F.; CHEN, Q.; WU, Z. G.; DU, L. Lead in housing paints: An exposure source still not taken seriously for children lead poisoning in China. **Environmental Research**, v. 109, n. 1, p. 1-5, 2009.

[94] LANPHEAR, B. P.; ROGHMANN, K. J. Pathways of lead exposure in urban children. **Environmental Research**, v. 74, n. 1, p. 67-73, 1997.

[95] LANPHEAR, B. P.; MATTE, T. D.; ROGERS, J.; CLICKNER, R. P.; DIETZ, B.; BORNSCHEIN, R. L.; SUCCOP, P.; MAHAFFEY, K. R.; DIXON, S.; GALKE, W.; RABINOWITZ, M.; FARFEL, M.; ROHDE, C.; SCHWARTZ, J.; ASHLEY, P.; JACOBS, D. E. The contribution of lead-contaminated house dust and residential soil to children's blood lead levels. **Environmental Research**, v. 79, n. 1, p. 51-68, 1998.

[96] PATRICK, L. Lead toxicity, a review of the literature. Part. I: Exposure, evaluation, and treatment. **Alternative Medicine Review**, v. 11, n. 1, p. 1-22, 2006.

[97] SHEETS, R. W. Release of heavy metals from European and Asian porcelain dinnerware. **The Science of the Total Environmental**, v. 212, n. 1, p. 107-113, 1998.

[98] SHEETS, R. W. Acid extraction of lead and cadmium from newly-purchased ceramic and melamine dinnerware. **The Science of the Total Environmental**, v. 233, n. 1, p. 233-237, 1999.

[99] SHEETS, R. W. Extraction of lead, cadmium and zinc from overglaze decorations on ceramic dinnerware by acidic and basic food substances. **The Science of the Total Environmental**, v. 197, n. 1, p. 167-175, 1997.

[100] SHEETS, R. W.; TURPEN, S. L.; HILL, P. Effect of microwave heating on leaching of lead from old ceramic dinnerware. **The Science of the Total Environmental**, v. 182, n. 1, p. 187-191, 1996.

[101] GOLIMOWSKI, J.; KRASNODEBSKA-OSTREGA, B. Voltammetric determination of heavy metals leached from ceramics. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 361, n. 1, p. 65-68, 1998.

- [102] JAKMUNEE, J.; JUNSOMBOON, J. Determination of cadmium, lead, copper and zinc in the acetic extract of glazed ceramic surfaces by anodic stripping voltammetric methods. **Talanta**, v. 77, n. 1, p. 172-175, 2008.
- [103] HONEYCHURCH, K. C.; AL-BEREZANCHI, S.; HART, J. P. The voltammetric behavior of lead at a microband screen-printed carbon electrode and its determination in acetate leachates from glazed ceramic plates. **Talanta**, v. 84, n. 1, p. 717-723, 2011.
- [104] BERGAMINI, M. F.; VITAL, S. I.; SANTOS, A. L.; STRADIOTTO, N. R. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. **Eclética Química**, v. 31, n. 2, p. 45-52, 2006.
- [105] BRASIL, Resolução nº 430, de 13 de maio de 2011. Complementa e altera a Resolução nº 357/2005. **Diário Oficial da União**. Brasília, 14 mai. 2011.
- [106] BRASIL. Portaria nº 27, de 18 de março de 1996. **Diário Oficial da União**. Brasília, 20 mar. 1996.
- [107] JIA, M.; WANG, F.; BIAN, Y.; JIN, X.; SONG, Y.; KENGARA, F. O.; XU, R.; JIANG, X. Effects of pH and metal ions on oxytetracycline sorption to maize-straw-derived biochar. **Bioresource Technology**, v. 136, n. 1, p. 87-93, 2013.
- [108] VERGNOUX, A.; GUILIANO, M.; Di ROCCO, R.; DOMEIZEL, M.; THÉRAULAZ, F.; DOUMENQ, P. Quantitative and mid-infrared changes of humic substances from burned soils. **Environmental Research**, v. 111, n. 1, p. 205-214, 2011.
- [109] ZUKAL, A.; AREAN, C. O.; DELGADO, M. R.; NACHTIGALL, P.; PULIDO, A.; MAYEROVÁ, J.; CEJKA, J. Combined volumetric, infrared spectroscopic and theoretical investigation of CO₂ adsorption on Na-A zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 146, n. 1, p. 97-105, 2011.
- [110] KIM, K. H.; KIM, J. Y.; CHO, T. S.; CHOI, J. W. Influence of pyrolysis temperature on physicochemical properties of biochar obtained from the fast pyrolysis of pitch pine (*Pinus rigida*). **Bioresource Technology**, v. 118, n. 1, p. 158-162, 2012.
- [111] LI, H.; LI, J.; YANG, Z.; XU, Q.; HOU, C.; PENG, J.; HU, X. Simultaneous determination of ultratrace lead and cadmium by square wave stripping voltammetry with in situ depositing bismuth at Nafion-medical stone doped disposable electrode. **Journal of Hazardous Materials**, v. 191, n. 1, p. 26-31, 2011.
- [112] SERRANO, N.; ALBERICH, A.; CRUZ, J. M. D.; ARIÑO, C.; ESTEBAN, M. Signal splitting in the stripping analysis of heavy metals using bismuth film electrodes: Influence of concentration range and deposition parameters. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 22, p. 6616-6622, 2008.

- [113] MIRCESKI, V.; HOCEVAR, S. B.; OGOREVC, B.; GULABOSKI, R.; DRANGOVIĆ, I. Diagnostics of anodic stripping mechanisms under square-wave voltammetry conditions using bismuth film substrates. **Analytical Chemistry**, v. 84, n. 1, p. 4429-4436, 2012.
- [114] MIRCESKI, V.; SEBEZ, B.; JANCOVSKA, M.; OGOREVC, B.; HOCEVAR, S. B. Mechanisms and kinetics of electrode processes at bismuth and antimony film and bare glassy carbon surface under square-wave anodic stripping voltammetry conditions. **Electrochimica Acta**, v. 105, n. 1, p. 254-260, 2013.
- [115] MARDEGAN, A.; BORGIO, S.; SCOPECE, P.; MORETTO, L. M.; HOCEVAR, S. B.; UGO, P. Bismuth modified gold nanoelectrode ensemble for stripping voltammetric determination of lead. **Electrochemistry communications**, v. 24, n. 1, p. 28-31, 2012.
- [116] SVANCARA, I.; BALDRIANOVA, L.; VLCEK, M.; METELKA, R.; VYTRAS, K. A Role of the plating regime in the deposition of bismuth films onto a carbon paste electrode. Microscopy study. **Electroanalysis**, v. 17, n. 2, p. 120-126, 2005.
- [117] SVANCARA, I.; BALDRIANOVA, L.; TESAROVA, E.; VLCEK, M.; VYTRAS, K.; SOTIROPOULOS, S. Microscopic studies with bismuth-modified carbon paste electrode substrates: Morphological transformations of bismuth microstructures and related observations. In: VYTRAS, K.; KALCHER, K. **Sensing in Electroanalysis**. 2 ed. Pardubice: University of Pardubice, 2007.
- [118] LAL, B.; PATRO, S.; SINGH, S. Nano-sized polycrystalline bismuth silicon oxide powder by sol-gel technique. **Journal of Sol-gel Science and Technology**, v. 56, n. 1, p. 340-344, 2010.
- [119] LEE, G.; LEE, H.; RHEE, C. Bismuth nano-powder electrode for trace analysis of heavy metals using anodic stripping voltammetry. **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 1, p. 2514-2518, 2007.
- [120] TOGHILL, K. E.; WILDGOOSE, G. G.; MOSHAR, A.; MULCAHY, C.; COMPTON, R. G. The fabrication and characterization of a bismuth nanoparticle modified boron doped diamond electrode and its application to the simultaneous determination of cadmium(II) and lead(II). **Electroanalysis**, v. 20, n. 16, p. 1731-1737, 2008.
- [121] LEE, G.; KIM, C. K.; LEE, M. K.; RHEE, C. K. Simultaneous voltammetric determination of Zn, Cd and Pb at bismuth nanopowder electrodes with various particle size distributions. **Electroanalysis**, v. 22, n. 5, p. 530-535, 2010.
- [122] LU, H.; ZHANG, W.; YANG, Y.; HUANG, X.; WANG, S.; QIU, R. Relative distribution of Pb(II) sorption mechanisms by sludge-derived biochar. **Water Research**, v. 46, n. 1, p. 854-862, 2012.
- [123] SMITH, R. M.; MARTELL, A. E. **Critical Stability Constants**. v. 6. New York: Plenum Press, 1989.

[124] BALDRIANOVA, L.; AGRAFIOTOU, P.; SVANCARA, I.; JANNAKOUDAKIS, A. D.; SOTIROPOULOS, S. The effect of acetate concentration, solution pH and conductivity on the anodic stripping voltammetry of lead and cadmium ions at in situ bismuth-plated carbon microelectrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 660, n. 1, p. 31-36, 2011.

[125] BALDRIANOVA, L.; SVANCARA, I.; SOTIROPOULOS, S. Anodic stripping voltammetry at a new type of disposable bismuth-plated carbon paste mini-electrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 599, n. 2, p. 249-255, 2007.

[126] SOSA, V.; SERRANO, N.; ARINÓ, C.; DÍAZ-CRUZ, J. M.; ESTEBAN, M. Sputtered bismuth screen-printed electrode: A promising alternative to other bismuth modifications in the voltammetric determination of Cd(II) and Pb(II) ions in groundwater. **Talanta**, v. 119, n. 1, p. 348-352, 2014.

[127] WANG, Z.; WANG, H.; ZHANG, Z.; LIU, G. Electrochemical determination of lead and cadmium in rice by a disposable bismuth/electrochemically reduced grapheme/ionic liquid composite modified screen-printed electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 199, n. 1, p. 7-14, 2014.

[128] WANG, Z.; LIU, G.; ZHANG, L.; WANG, H. A bismuth modified hybrid binder carbon paste electrode for electrochemical stripping detection of trace heavy metals in soil. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 1, p. 12326-12339, 2012.

[129] DEGEFA, T. H.; CHANDRAVANSI, B. S.; ALEMU, H. Differential pulse anodic stripping voltammetric determination of lead(II) with N-p-chlorophenylcinnamohydroxamic acid modified carbon paste electrode. **Electroanalysis**, v. 11, n. 17, p. 1305-1311, 1999.

[130] HONEYCHURCH, K. C.; HART, J. P.; COWELL, D. C.; ARRIGAN, D. W. M. Voltammetric studies of lead at calixarene modified screen-printed carbon electrodes and its trace determination in water by stripping voltammetry. **Sensors and Actuators B**, v. 77, n. 1, p. 642-652, 2001.

[131] HONEYCHURCH, K. C.; HART, J. P.; COWELL, D. C. Voltammetric studies of lead at a 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol modified screen-printed carbon electrode and its trace determination in water by stripping voltammetry. **Analytica Chimica Acta**, v. 431, n. 1, p. 89-99, 2001.

[132] RAJAWAT, D. S.; KARDAM, A.; SRIVASTA, S.; SATSANGEE, S. P. Nanocellulosic fiber-modified carbon paste electrode for ultra trace determination of Cd(II) and Pb(II) in aqueous solution. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 20, n. 1, p. 3068-3076, 2013.

[133] PIERINI, G. D.; GRANERO, A. M.; NEZIO, M. S.; CENTURIÓN, M. E.; ZON, M. A.; FERNÁNDEZ, H. Development of an electroanalytical method for the determination of lead in Argentina raw propolis based on bismuth electrodes. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 102-106, 2013.

[134] CAO, L.; JIA, J.; WANG, Z. Sensitive determination of Cd and Pb by differential pulse stripping voltammetry with in situ bismuth-modified zeolite doped carbon paste electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 5, p. 2177-2182, 2008.

[135] KACHOOSANGI, R. T.; BANKS, C. E.; JI, X.; COMPTON, R. G. Electroanalytical determination of cadmium(II) and lead(II) using an in-situ bismuth film modified edge plane pyrolytic graphite electrode. **Analytical Science**, v. 23, n. 1, p. 283-289, 2007.

[136] LUO, J. H.; JIAO, X. X.; LI, N. B.; LUO, H. Q. Sensitive determination of Cd(II) by square wave anodic stripping voltammetry with in situ bismuth-modified multiwalled carbon nanotubes doped carbon paste electrodes. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 689, n. 1, p. 130-134, 2013.

[137] MHAMMEDI, M. A.; ACHAK, M.; BAKASSE, M. Evaluation of a platinum electrode modified with hydroxyapatite in the lead(II) determination in a square wave voltammetric procedure. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 299-305, 2013.

[138] ALIZADEH, T.; AMJADI, S. Preparation of nano-sized Pb(II) imprinted polymer and its application as the chemical interface of an electrochemical sensor for toxic lead determination in different real samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 190, n. 1, p. 451-459, 2011.

[139] KEMPEGOWDA, R. G.; MALINGAPPA, P. A binderless, covalently bulk modified electrochemical sensor: Application to simultaneous determination of lead and cadmium at trace level. **Analytica Chimica Acta**, v. 728, n. 1, p. 9-17, 2012.

[140] TUFA, L. T.; SIRAJ, K.; SORETA, T. R. Electrochemical determination of lead using bismuth modified glassy carbon electrode. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 49, n. 1, p. 59-66, 2013.

[141] PAN, D.; WANG, Y.; CHEN, Z.; LOU, T.; QIN, W. Nanomaterial/ionophore-based electrode form anodic stripping voltammetric determination of lead: An electrochemical sensing platform toward heavy metals. **Analytical Chemistry**, v. 81, n. 1, p. 5088-5094, 2009.

[142] MILLER, J. N.; MILLER, J. C. **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**. 5 ed. Harlow: Pearson, 2005.

[143] WU, Y.; LI, N. B.; LUO, H. Q. Simultaneous measurement of Pb, Cd and Zn using differential pulse anodic stripping voltammetry at a bismuth/poly(p-aminobenzene sulfonic acid) film electrode. **Sensors and Actuators B**, v. 133, n. 1, p. 677-681, 2008.

[144] LIU, B.; LU, L.; WANG, M.; ZI, Y. A study of Nafion-coated bismuth-film electrode for the determination of zinc, lead, and cadmium in blood samples. **Electroanalysis**, v. 20, n. 21, p. 2363-2369, 2008.

[145] YANG, D.; WANG, L.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Voltammetric determination of lead(II) and cadmium(II) using a bismuth film electrode modified with

mesoporous silica nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 132, n. 1, p. 223-229, 2014.

[146] KHAN, A. A. A.; ABDULLAH, M. A. Bismuth-modified hydroxyapatite carbon electrode for simultaneous in-situ cadmium and lead analysis. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 1, p. 195-203, 2013.

[147] LI, Y.; SUN, G.; ZHANG, Y.; GE, C.; BAO, N.; WANG, Y. A glassy carbon electrode modified with bismuth nanotubes in a silsesquioxane framework for sensing of trace lead and cadmium by stripping voltammetry. **Microchimica Acta**, v. 181, n. 1, p. 751-757, 2014.

[148] FENG, Q. M.; ZHANG, Q.; SHI, C. G.; XU, J. J.; BAO, N.; GU, H. Y. Using nanostructured conductive carbon tape modified with bismuth as the disposable working electrode for stripping analysis in paper-based analytical devices. **Talanta**, v. 115, n. 1, p. 235-240, 2013.

[149] YANG, D.; WANG, L.; CHEN, Z.; MEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Determination of trace lead and cadmium in water samples by anodic stripping voltammetry with a Nafion-ionic liquid-coated bismuth film electrode. **Electroanalysis**, v. 26, n. 1, p. 639-647, 2014.

[150] PAN, D.; ZHANG, L.; ZHUANG, J.; YIN, T.; LU, W.; QIN, W. On-line determination of lead in tap water at two-step prepared bismuth electrode. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, n. 1, p. 2710-2717, 2011.

[151] HWANG, G. H.; HAN, W. K.; PARK, J. S.; KANG, S. G. Determination of trace metals by anodic stripping voltammetry using a bismuth-modified carbon nanotube electrode. **Talanta**, v. 76, n. 1, p. 301-308, 2008.

[152] YANG, D.; WANG, L.; CHEN, Z.; NEGHARAJ, M.; NAIDU, R. Investigation of copper(II) interference on the anodic stripping voltammetry of lead (II) and cadmium(II) at bismuth film electrode. **Electroanalysis**, v. 25, n. 12, p. 2637-2644, 2013.