

CRISTIANE DE RAMOS

**CONSTRUÇÃO, OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA
DE ULTRAMICROELETRODOS DE PLATINA E DE FIBRA
DE CARBONO MODIFICADOS COM FILMES DE
MERCÚRIO.**

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

Orientador: Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Co-orientadora: Prof.^a Dr.^a Lucia Helena
Mascaro

CURITIBA

2002

TERMO DE APROVAÇÃO

**CONSTRUÇÃO, OTIMIZAÇÃO E APLICAÇÃO ANALÍTICA DE
ULTRAMICROELETRODOS DE PLATINA E DE FIBRA DE CARBONO
MODIFICADOS COM FILME DE MERCÚRIO**

por

CRISTIANE DE RAMOS

Dissertação aprovada como requisito

parcial para obtenção do grau de

Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,

pela Comissão Examinadora composta por:

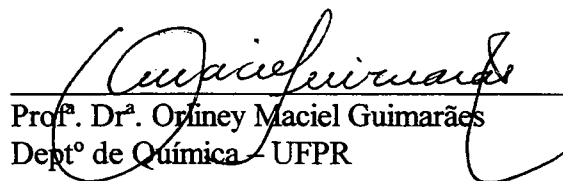
Orientador:



Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Deptº de Química – UFPR



Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Júnior
IQ/UNICAMP



Prof.ª Dr.ª Orliney Maciel Guimarães
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 07 de junho de 2002.

**Aos meus pais Eugenio e Isabel e
ao meu esposo Wagner, com amor.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi e à Prof^ª. Dr^ª. Lucia Helena Mascaro pela orientação, dedicação, paciência, amizade e pelos ensinamentos transmitidos no decorrer deste trabalho.

À Mariane Cristina Schnitzler, pela realização de estudos referentes a otimização dos UMEs de platina, minha inesgotável gratidão.

Ao Fernando F. Sodré pela realização das análises de Voltametria de Redissolução em eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE) e pelas sugestões.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo (USP – São Carlos) pela doação das fibras de carbono.

Ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento, LACTEC, em especial ao Prof. Dr. José Garcia pela permissão da utilização do Potenciostato Eco-Chemie.

Ao Alexandre Emmel (Centro de Tecnologia em Saneamento e Meio Ambiente, CETSAM, SENAI), pelas análises de Espectrometria de Absorção Atômica em forno de grafite.

Aos amigos do Grupo de Química Ambiental: Elizonete, Fernando, Vanessa e Tatiane.

Aos Prof^{os} Patrício P. Zamora, Aldo G. Zarbim e Airton Kunz pela amizade e sugestões.

Aos amigos do Laboratório de Química Ambiental e de Materiais (LabQAM): Barreto, Patrícia, Lídia, Elias, Marcela, Daniele, Mariane, Carla, Eriza, Fábio, Kely, Josmaria, Leopholdo, Lívia, Elaine pelo coleguismo e apoio.

Aos companheiros da Pós-Graduação da UFPR, em especial à Angela, Renata, Maurício, André, Barreto, Lídia, Patrícia pelas sugestões, convívio e amizade.

Às Prof^ª. Dr^ª. Orliney Maciel Guimarães e Prof^ª. Dr^ª. Lilitiana Micaroni, pelas sugestões e correções durante o meu exame de qualificação.

Ao Prof. Dr. Ivo Milton Raimundo Jr. e à Prof^ª. Dr^ª. Orliney Maciel Guimarães pelas sugestões e correções durante a minha defesa de mestrado.

Aos técnicos das oficinas de vidraria (Juliano), manutenção (Oscar) e mecânica (Douglas), pelo suporte técnico.

Aos funcionários da biblioteca pelo suporte técnico, incentivo e carinho.

À Coordenação de Pós-Graduação da UFPR, pela organização e apoio.

A todos os professores do Departamento de Química, em especial aos da Pós Graduação, pela contribuição para minha formação.

Aos meus pais por terem me dado a vida, por terem enfrentado inúmeras dificuldades para possibilitarem a minha formação, pelo amor, incentivo, força e carinho.

À Angelita, Johne, Luiz e Giovani por terem me apoiado e me ajudado em momentos difíceis.

Ao meu marido Wagner pela paciência, amor, compreensão e auxílio prestado durante a realização deste trabalho.

Às minha amigas de ontem, hoje e sempre Ana Flórida e Angela pela grande amizade, companheirismo e incentivo.

Ao Sr. Ângelo Roberto de Oliveira, pelas preciosas discussões e apoio.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

À Universidade Federal do Paraná (UFPR) por ter possibilitado a conclusão de meus estudos.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram na elaboração deste trabalho, o meu muito obrigado.

RESUMO

Neste trabalho estudou-se a construção e otimização de ultramicroeletrodos para a determinação dos íons Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em baixas concentrações por técnicas eletroanalíticas de redissolução como voltametria linear, onda quadrada e pulso diferencial. Após a otimização das condições de trabalho os métodos foram aplicados na determinação de Cu e Pb em água de torneira.

Para a realização do trabalho foram utilizados ultramicroeletrodos (UMEs) de fibra de carbono e fio de platina. As superfícies dos UMEs foram modificadas pela deposição de filmes de mercúrio com o intuito de melhorar o limite de detecção frente aos metais. As condições de formação do filme de Hg foram avaliadas e observou-se que uma melhor resposta analítica era obtida quando a deposição foi realizada através do uso de uma solução contendo Hg^{2+} com a aplicação de um potencial de -0,9 V por 60 s para UME de fibra de C e 120 s para o de fio de Pt.

Após o estabelecimento das condições ótimas de formação do filme de mercúrio, avaliou-se as faixas de concentração de cobre detectáveis com diferentes tempos de pré-concentração utilizando a voltametria de redissolução anódica de varredura linear. A menor faixa de concentração determinada foi de 1 a $10 \mu\text{g L}^{-1}$ com 15 minutos de pré-concentração.

Na determinação simultânea de Cu^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} foram utilizados dois diferentes potenciais de pré-concentração, de -0,3 e -1,0 V, de modo a evitar a formação de compostos intermetálicos. As curvas analíticas encontradas para a determinação simultânea destes metais apresentaram-se lineares em uma ampla faixa de concentração.

A influência dos ânions sulfato, nitrato e cloreto na determinação dos metais foi avaliada e observou-se que a presença dos ânions sulfato e cloreto em meio neutro e nitrato em pH 2,0 aumenta a corrente analítica e que nitrato em meio neutro, sulfato e cloreto em pH 2,0 fazem com que haja redução da corrente obtida pela redissolução dos metais.

Nas determinações de cobre e de chumbo em amostras de água proveniente da rede de abastecimento público da Região Metropolitana de Curitiba foram obtidos os valores de concentração da ordem de microgramas por litro. Estes resultados foram comparados com resultados obtidos por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial com eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE) e por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite. De maneira geral, os resultados obtidos através do uso das técnicas voltamétricas mostraram boa concordância com aqueles obtidos pela técnica de absorção atômica.

Palavras-chave: 1) ultramicroeletrodos; 2) filme de mercúrio; 3) voltametria de redissolução anódica.

ABSTRACT

The construction and optimization of ultramicroelectrodes (UME) were investigated in this study. The ultramicroelectrodes were designed for trace level determination of Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , and Zn^{2+} by using voltammetric-stripping analyses such as linear sweep, square wave and differential pulse. After the accomplishment of the best experimental conditions, the methods were applied in the determination of copper and lead in tap water samples.

Carbon fiber and platinum wire ultramicroelectrodes were employed. The UME surfaces were modified through the deposition of mercury films aiming an improvement on the detection limit of the determinations. Best conditions for the formation of the Hg film were evaluated and it was found that a better analytical response was obtained through the application of a 60 and 120 s -0.9 V potentials for the carbon and Pt UME, respectively.

Linear sweep anodic stripping voltammetry was used in order to investigate different range of detectable copper concentrations. The lowest concentrations were in the range of 1 to 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ of Cu, after a deposition time of 15 min.

Two different deposition potentials were used in the simultaneous determination of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Cd^{2+} to avoid the formation of intermetallic complexes. The potentials were -0.3 and -1.0 V. The analytical curves showed a linear response over a wide concentration range.

The influence of sulfate, nitrate and chloride over the electrochemical response was also investigated. Under neutral pH conditions, the presence of sulfate and chloride resulted in an increase of the analytical signal, as well as nitrate under pH 2.0. By the other hand, the presence of sulfate and chloride under pH 2.0, as well as nitrate under neutral pH conditions resulted in a decrease of the stripping current.

Copper and lead were found in tap water from Curitiba's Metropolitan Region at ppb levels. Results obtained via voltammetric techniques were compared to others obtained by graphite furnace atomic absorption spectrometry showing a good agreement in most cases.

Key-words: 1) ultramicroelectrodes; 2) mercury film; 3) anodic stripping voltammetry.

SUMÁRIO	Página
RESUMO	v
ABSTRACT	vi
SUMÁRIO	vii
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xi
CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I.1. INTRODUÇÃO	1
I.2. OBJETIVOS	26
CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL	27
II.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA	27
II.2 - ELETRODOS	28
II.2.1 - Confeção do eletrodo de referência	28
II.2.2 - Confeção dos UMEs de fibra de C e fio de Pt	29
II.2.3 - Limpeza e conservação dos UMEs	33
II.3 - INSTRUMENTAÇÃO	33
II.4 - REAGENTES E MATERIAIS DE LABORATÓRIO	34
II.5 - COLETA DAS AMOSTRAS	35
II.6 - METODOLOGIA	36
II.6.1 - Caracterização dos ultramicroeletrodos	36
II.6.2 - Determinação da área dos ultramicroeletrodos	36
II.6.3 - Deposição de mercúrio nos ultramicroeletrodos	37
II.6.4 - Avaliação do filme de mercúrio	38
II.6.5 - Voltametrias para soluções de Cu^{2+}	38
II.6.6 - Determinação simultânea dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}	38
II.6.7 - Presença de interferentes	39
II.6.8 - Análise das amostras de água de torneira	39
CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
III.1 - CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS UMEs DE FIBRA DE CARBONO E DE FIO DE PLATINA	40
III.2 - DETERMINAÇÃO DA ÁREA DOS UMEs	42
III.3 - DEPOSIÇÃO DE MERCÚRIO NOS UMEs	45
III.3.1 - Otimização do processo	45
III.3.2 - Estabilidade dos eletrodepósitos de mercúrio	51
III.3.3 - Faixa útil de potencial para UMEs com filme de mercúrio	52
III.4 - VOLTAMETRIAS PARA SOLUÇÕES DE COBRE	55
III.5 - DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DOS METAIS Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} E Zn^{2+}	61
III.6 - PRESENÇA DE INTERFERENTES	74
III.7 - APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS	82
CAPÍTULO IV - CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES	90
CAPÍTULO V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	94

LISTA DE FIGURAS	Página
1. Representação esquemática da difusão em eletrodos: (a) planar semi-infinito, (b) esférico, (c) hemisférico, (d) cilíndrico, (e) disco, (f) anel.	19
2. Esquema da célula eletroquímica de polietileno	28
3. Representação esquemática do eletrodo Ag/AgCl/KCl.	29
4. Representação esquemática do UME de fibra de carbono ou fio de platina	32
5. Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de ferricianeto de potássio, 5,0 mmol.L ⁻¹ pH 2,4 em KNO ₃ 0,1 mol.L ⁻¹ , para UME de fibra de carbono (A) e fio de Pt (B)	41
6. (A) Cronoamperograma para um UME de fibra de C recoberto com Hg para um salto de potencial de -0,2 V a +0,2 V, utilizando o par redox Fe ³⁺ /Fe ²⁺ . (B) Representação I vs. t ^{-1/2} .	44
7. Testes de otimização do processo de deposição de Hg no UME fibra de C. (A) Gráficos obtidos pela relação corrente versus tempo realizados nos diferentes potenciais. (B) Voltametrias para cada filme formado, em uma concentração de cobre de 1 mg.L ⁻¹ . T _{dep.} = 5 min. v= 50 mV/s.	47
8. Testes de otimização do processo de deposição de Hg no UME de fio de Pt. (A) Gráficos obtidos pela relação corrente versus tempo realizados nos diferentes potenciais. (B) Voltametrias para cada filme formado, em uma concentração de cobre de 1 mg.L ⁻¹ . T _{dep.} = 5 min. v= 50 mV/s.	48
9. Experimentos realizados para a deposição do filme de mercúrio no UME de fibra de C. (A) Cronoamperograma de deposição do Hg. T _{dep.} = 60 s, E _{dep.} = -0,9 V. (B) Teste de reprodutibilidade, T _{dep.} = 2 min., E _{dep.} = -0,6 V, Concentração de Cu ²⁺ = 1,0 mg.L ⁻¹ , v = 50 mV/s.	49
10. Experimentos realizados para a deposição do filme de mercúrio no UME de fio de Pt. (A) Cronoamperograma de deposição do Hg. T _{dep.} = 120 s, E _{dep.} = -0,9 V. (B) Teste de reprodutibilidade, T _{dep.} = 3 min., E _{dep.} = -0,6 V, Concentração de Cu ²⁺ = 1,0 mg.L ⁻¹ , v = 50 mV/s.	50
11. Voltametria de varredura linear em 10 mL de água purificada para UME de fibra de carbono com filme de mercúrio, v= 50 mVs ⁻¹	53

12. Voltametria de varredura linear em 10 mL de água purificada para UME de fibra de carbono com filme de mercúrio, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$ 54
13. Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear, $t_{\text{dep.}} = 15 \text{ min}$, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. UME fibra de carbono. 56
14. Curva analítica para cobre com concentração entre 1 e $8 \mu\text{g.L}^{-1}$, $t_{\text{dep.}} = 15 \text{ min}$. UME de fibra de carbono. 57
15. Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear. $t_{\text{dep.}} = 90 \text{ s}$. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. UME de fibra de carbono. 58
16. Curva analítica obtida para concentrações entre 1 e 10 mg.L^{-1} de cobre. $t_{\text{dep.}} = 90 \text{ s}$. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. UME de fibra de carbono. 59
17. Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. $t_{\text{dep.}} = 600 \text{ s}$. UME de fio de platina. 59
18. Curva analítica construída para concentrações de cobre entre 10 e $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. $t_{\text{dep.}} = 600 \text{ s}$. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. UME de fio Pt. 60
19. Voltamogramas de redissolução anódica para as espécies Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , separadamente. $t_{\text{dep.}} = 90 \text{ s}$. $E_{\text{dep.}} = -1,2 \text{ V}$. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Concentração de cada metal 10 mg.L^{-1} . UME de fibra de C. 62
20. Voltamogramas de redissolução anódica para os metais: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} simultaneamente. $t_{\text{dep.}} = 90 \text{ s}$. $E_{\text{dep.}} = -1,2 \text{ V}$. $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. Concentração de cada metal 10 mg.L^{-1} . UME de fibra de C. 63
21. Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada para diferentes concentrações dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} . $E_{\text{D1}} = -0,3 \text{ V}$ por 5 min. e $E_{\text{D2}} = -1,0 \text{ V}$ por 10 min. UME fibra de carbono. 66
22. Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada para diferentes concentrações dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} . $E_{\text{D1}} = -0,3 \text{ V}$ por 3 min. e $E_{\text{D2}} = -1,0 \text{ V}$ por 7 min. UME fibra de Carbono. 67
23. Curvas analíticas obtidas para os metais: Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} . (A) $E_{\text{D1}} = -0,3 \text{ V}$ por 5 min. e $E_{\text{D2}} = -1,0 \text{ V}$ por 10 min. (B) $E_{\text{D1}} = -0,3 \text{ V}$ por 3 min. e $E_{\text{D2}} = -1,0 \text{ V}$ por 7 min. (C) $E_{\text{D1}} = -0,3 \text{ V}$ por 90 s e $E_{\text{D2}} = -1,0 \text{ V}$ por 3 min. UME de fibra C. 69
24. Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear para diferentes concentrações dos metais Cu^{2+} e Pb^{2+} . $E_{\text{D1}} = -0,3 \text{ V}$ por 5 min. e $E_{\text{D2}} = -1,0 \text{ V}$ por 10 min. UME fio de platina. 71

25. Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear para diferentes concentrações dos metais Cu^{2+} e Pb^{2+} . $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 3 min. e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 7 min. UME fio de platina. 72
26. Curvas analíticas obtidas para os metais Cu^{2+} e Pb^{2+} . (A) $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 5 min. e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 10 min. (B) $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 3 min. e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 7 min. UME fio de platina. 73
27. Estudo da presença de sulfato em meio contendo 1 mg.L^{-1} de cobre, chumbo e cádmio simultaneamente. UME fio de platina. Deposição: 2 min. em $-0,4 \text{ V}$ e 3 min. em $-1,0 \text{ V}$. 75
28. Estudo da presença de cloreto em meio contendo 1 mg.L^{-1} de cobre, cádmio e chumbo. UME fio de platina. Deposição 2 min. em $-0,4 \text{ V}$ e 3 min. em $-1,0 \text{ V}$. 77
29. Estudo da presença de nitrato em meio contendo 1 mg.L^{-1} de cobre, cádmio e chumbo. UME fio de platina. Deposição 2 min. em $-0,4 \text{ V}$ e 3 min. em $-1,0 \text{ V}$. 78
30. Curvas analíticas para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Eletrólito de suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. UME de fibra de C. $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$, $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ e $E_{D2} = -1,2 \text{ V}$ por 30 s em cada potencial. 80
31. Curvas analítica para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Eletrólito de suporte: KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. UME de fibra de C. $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$, $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ e $E_{D2} = -1,2 \text{ V}$ por 30 s em cada potencial. 80
32. Curva analítica típica obtida a determinação de cobre total em amostra de água de torneira, através da utilização da VRAOQ com UME de fibra de carbono. 83
33. Determinação de cobre e chumbo total na amostra 4, através da utilização da VRAOQ com UME de fibra de carbono. (A) voltamogramas obtidos para cada adição dos metais em $\mu\text{g.L}^{-1}$. (B) Curva analítica obtida para a determinação de Cu. (C) Curva analítica para determinação de Pb. 86

LISTA DE TABELAS	Página
1. Métodos e materiais para fabricação de UMEs.	18
2. Volumes de escoamento utilizados para a coleta das amostras após a permanência da água nas tubulações por 60 horas.	34
3. Estudo de otimização da eletrodeposição do filme de mercúrio na superfície dos ultramicroeletrodos.	37
4. Área dos UMEs com filme de mercúrio calculadas utilizando a equação de Cottrell para cronoamperogramas obtidos através do par redox Fe^{3+}/Fe^{2+}	43
5. Resultados dos testes de durabilidade do filme de mercúrio formado nos UMEs de fibra de carbono e fio de platina. Solução teste: $50 \mu g.L^{-1}$ de cobre. Tempo de deposição: 10 minutos.	51
6. Tempos de pré-concentração para cada faixa de concentração de cobre.	55
7. Coeficientes de correlação obtidos através das curvas analíticas para cada faixa de concentração.	60
8. Tempos de deposição para cada potencial utilizado na determinação de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}	65
9. Resultados relativos à concentração de cobre nas amostras de água de torneira, com o uso do UME de fibra de carbono e eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE).	83
10. Resultados relativos a concentração de cobre e chumbo nas amostras de água de torneira, através de técnicas voltamétricas com o uso do UME de fibra de C e fio de Pt e da técnica de EAAFG.	87
11. Erros relativos calculados para as determinações de cobre e chumbo em amostra de água de torneira.	88

CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

I.1. INTRODUÇÃO

O crescimento das atividades antrópicas tem levado a um acúmulo de substâncias tóxicas e persistentes no meio ambiente. Dentro desse contexto, a presença de metais pesados merece uma atenção especial, já que estes pertencem a uma classe de contaminantes que pode produzir efeitos indesejáveis mesmo quando presentes em quantidades extremamente baixas.

Os metais pesados são poluentes nocivos ao meio ambiente por serem não biodegradáveis e apresentarem a característica de serem persistentes por longos períodos de tempo (Desmond *et al*, 1998). De uma maneira geral, inúmeros ecossistemas de nosso planeta podem ser afetados pela contaminação por metais pesados. Além disso, estes elementos tendem a se concentrar em ambientes aquáticos, especialmente na biota e sedimentos e por esta razão eles estão presentes na cadeia alimentar aquática, tornando-se perigosos para o homem através dos alimentos e água destinada ao consumo humano (Locatelli *et al*, 2000).

O crescimento do interesse pela minimização da contaminação ambiental por metais pesados tem levado a necessidade de monitorar estas espécies em várias matrizes. Além da preocupação com a preservação ambiental, nos dias atuais há a necessidade por um controle mais rigoroso e efetivo na qualidade de alimentos, de produtos industrializados, de combustíveis, entre outros. Dentro

deste contexto, a química analítica desempenha um papel fundamental, notadamente no que se refere ao desenvolvimento e aprimoramento de técnicas instrumentais de análise.

Entre as inúmeras técnicas analíticas disponíveis, as eletroquímicas têm sido reconhecidas como poderosas ferramentas para determinações de metais-traço, já que apresentam boa sensibilidade, sendo em alguns casos possível a utilização de instrumentos portáteis, o que possibilita o baixo consumo de energia além de outras vantagens, o que satisfaz muitas das necessidades deste tipo de análise (Wang, 1999).

Entre as técnicas eletroquímicas, a voltametria, em suas inúmeras modalidades, é freqüentemente utilizada em eletroanalítica.

As técnicas voltamétricas fazem parte de um grupo das técnicas eletroanalíticas nos quais a informação sobre a espécie de interesse é derivada da medida de corrente como uma função do potencial aplicado sob condições que estimulam a polarização de um indicador, o eletrodo de trabalho.

Historicamente, a voltametria originou-se a partir da polarografia, que foi desenvolvida pelo químico checo Jaroslav Heyrovský, por volta de 1920 (Zuman, 2000).

As técnicas voltamétricas são largamente utilizadas pelos químicos inorgânicos, físicos e biológicos, para estudos fundamentais dos processos de oxidação e redução em vários meios, processos de adsorção em superfícies e mecanismos de transferência de elétrons em eletrodos com superfície modificada quimicamente.

Ao mesmo tempo, a voltametria (particularmente a polarografia clássica) foi uma importante ferramenta usada pelos químicos para a determinação de íons inorgânicos e certas espécies orgânicas em soluções aquosas. No entanto, após 1950 estas aplicações analíticas foram substituídas por vários métodos espectroscópicos, e a voltametria deixou de ser importante em análises químicas, exceto para certas aplicações especiais, como a determinação de oxigênio dissolvido em soluções (Skoog *et al*, 1996).

Na metade da década de 1960, as técnicas voltamétricas clássicas sofreram muitas modificações e deste modo acentuou-se significativamente a sensibilidade e seletividade das mesmas. Na mesma época, a chegada de amplificadores operacionais de baixo custo tornou possível o desenvolvimento comercial de instrumentos relativamente baratos que incorporaram inúmeras modificações. Como resultado houve um ressurgimento do interesse em aplicar métodos voltamétricos para a determinação de um grande número de espécies (Zuman, 2000). Além disso, a voltametria acoplada à cromatografia líquida de alta eficiência tem se tornado uma poderosa ferramenta para a análise de misturas complexas de vários tipos (Tuñon-Blanco *et al*, 1994). A voltametria moderna também continua sendo importante para o prosseguimento de estudos relacionados aos processos redox (Varela *et al*, 1998), bem como aos processos de adsorção e dessorção.

Existem diferentes técnicas voltamétricas tais como a linear, cíclica, de pulso, e a utilização de cada uma delas é definida em função da aplicação desejada.

Na voltametria de varredura linear, um sinal de excitação de potencial variável com o tempo é aplicado em uma célula eletroquímica. Este sinal de excitação provoca uma resposta de corrente característica sobre a qual o método é baseado.

Os métodos mais antigos e mais simples são os de varredura linear, nos quais o potencial do eletrodo de trabalho é aumentado ou diminuído a uma velocidade constante. A voltametria de varredura linear apresenta duas modalidades, voltametria hidrodinâmica e polarografia.

A voltametria hidrodinâmica pode ser realizada de muitas formas. Um dos métodos envolve a agitação da solução enquanto esta se encontra em contato com um eletrodo de trabalho fixo. Alternativamente, o eletrodo de trabalho é colocado sob rotação a uma velocidade constante.

A polarografia de varredura linear foi o primeiro tipo de voltametria desenvolvida. Ela difere da voltametria hidrodinâmica em dois aspectos. Primeiro, a convecção é evitada e, segundo, um eletrodo gotejante de mercúrio é usado como eletrodo de trabalho. Uma consequência da primeira diferença é que as correntes polarográficas limite são controladas apenas por difusão. Como a convecção está ausente, as correntes polarográficas limite são geralmente uma ou mais ordens de grandeza menores que as correntes hidrodinâmicas limite (Skoog *et al*, 1996).

De acordo com o que já foi salientado, por volta de 1960 a polarografia de varredura linear deixou de ser uma ferramenta analítica importante. O surgimento de métodos espectroscópicos, que se apresentavam mais convenientes, aliado às desvantagens inerentes ao método polarográfico, incluindo baixa velocidade

analítica, aparelhagem inconveniente já que necessita de reservatório contendo mercúrio e particularmente elevados limites de detecção, fizeram com que houvesse um declínio no uso desta técnica (Skoog *et al*, 1996).

No entanto, estas limitações foram posteriormente superadas pela introdução dos métodos de pulso e igualmente pelo desenvolvimento de novos eletrodos. Estes métodos têm sido aplicados tanto através do uso de eletrodos de gota de mercúrio quanto da utilização de outros materiais.

Em linhas gerais, pode-se dizer que a polarografia de pulso diferencial mede a diferença entre duas correntes, uma gerada antes do fim do pulso e outra exatamente antes da aplicação do pulso de potencial. A rampa de potencial é incrementada por um pulso com amplitude constante. A diferença de corrente por pulso (ΔI) é relacionada como uma função linear com o aumento da voltagem. A curva diferencial resultante consiste de um pico, cuja altura é proporcional a concentração (Brett *et al*, 1998).

Geralmente, os limites de detecção alcançados com esta técnica são de duas a três ordens de grandeza menores que aqueles obtidos para a polarografia clássica, atingindo uma escala de 10^{-7} a 10^{-8} mol.L⁻¹. A maior sensibilidade exibida por esta técnica pode ser atribuída a duas fontes. A primeira é um aumento da corrente faradaica, enquanto que a segunda é uma diminuição na corrente capacitiva, de natureza não faradaica.

Já a voltametria de onda quadrada é um tipo de voltametria de pulso que oferece as vantagens tais como velocidade analítica e sensibilidade elevadas. Um voltamograma completo pode ser obtido em uma fração de segundo.

A forma da onda neste tipo de voltametria consiste de uma onda quadrada superposta a um sinal em forma de escada. Desta forma, o incremento de potencial produz uma corrente catódica, enquanto que a diminuição do mesmo (pulso reverso) gera uma corrente anódica. A diferença entre elas, ou seja, a corrente registrada, é máxima e corresponde exatamente ao potencial de meia onda polarográfico. Esta diferença é diretamente proporcional a concentração da espécie de interesse. A aplicação desta técnica possibilita a obtenção de limites de detecção da ordem de 10^{-7} a 10^{-8} mol.L⁻¹ (Brett *et al*, 1998).

A simples aplicação das técnicas voltamétricas muitas vezes não supre as dificuldades encontradas na quantificação de componentes traço e ultratraço presentes nas mais variadas amostras de origem ambiental, clínica e industrial. Este fato representa um importante desafio para a química analítica moderna. Na análise de tais amostras, é freqüentemente necessário o emprego de algum tipo de etapa de pré-concentração antes da quantificação. Isto ocorre quando a concentração da espécie de interesse é inferior ao limite de quantificação da técnica instrumental aplicada. Além do objetivo principal de enriquecimento, a etapa de pré-concentração pode servir para isolar a espécie de interesse da matriz complexa, e desta forma melhorar a seletividade da técnica (Wandruszka, 1997).

A deposição eletrolítica representa um modo eficiente de enriquecimento e isolamento de componentes traço. E, além disso, apresenta a vantagem que pouca ou nenhuma adição de reagentes é necessária, o que minimiza possíveis riscos de contaminação. A pré-concentração eletroquímica pode ser acoplada a várias técnicas instrumentais.

As técnicas de redissolução incorporam uma etapa de pré-concentração. Isto faz com que as análises de redissolução apresentem os menores limites de detecção quando comparadas a outras técnicas eletroanalíticas comumente utilizadas. Estas técnicas acoplam a vantagem de atingir níveis de detecção abaixo de 10^{-10} mol L⁻¹, especialmente para espécies de importância ambiental como cádmio, chumbo, cobre e outros. Além disso, tais técnicas possibilitam a determinação multielementar simultânea, mostrando-se mais sensíveis para a determinação de metais (Locatelli e Torsi, 2000).

Os instrumentos para análises de redissolução são relativamente simples e de menor custo quando comparados com aqueles baseados em técnicas espectroscópicas. Eles podem ser facilmente adquiridos em tamanhos compactos para análises de campo, o que desperta interesse especialmente no caso de amostras ambientais (Seo, 1998). A natureza compacta desta instrumentação torna as análises de redissolução particularmente atrativas para o campo de monitoração e controle ambiental.

Uma análise eletroquímica de redissolução consiste de duas etapas. Durante a primeira delas, a espécie de interesse é depositada (pré-concentrada) na superfície do eletrodo através da eletrólise efetuada com controle de potencial. Na segunda etapa, a espécie de interesse eletrodepositada é removida (redissolvida) do eletrodo e o sinal eletroquímico gerado é usado para determinar a concentração de cada espécie presente na amostra. Nesta técnica a etapa de redissolução é acompanhada por uma varredura de potencial e os picos de corrente resultantes são medidos para determinar a concentração da espécie de interesse (Heineman e Kissinger, 1996).

Na técnica de voltametria de redissolução anódica - VRA (do inglês *anodic stripping voltammetry, ASV*), a pré-concentração ocorre pela redução dos íons metálicos ao seu estado elementar. Nesta etapa, aplicam-se potenciais bastante redutores para tornar possível o rompimento de ligações entre a espécie de interesse e possíveis agentes quelantes. Em seguida, a espécie pré-concentrada é redissolvida para a solução pela aplicação de uma varredura anódica de potencial, onde as espécies pré-concentradas são oxidadas. A corrente elétrica resultante é o sinal analítico utilizado para se quantificar a espécie de interesse (Rajeshwar, 1997).

A técnica de voltametria de redissolução catódica - VRC (do inglês *cathodic stripping voltammetry, CSV*) envolve a pré-concentração pela oxidação com subsequente redissolução através de uma varredura catódica. Espécies aniônicas podem ser determinadas pela deposição na forma de sais insolúveis de mercúrio (quando utiliza-se o eletrodo de trabalho de mercúrio) na superfície do eletrodo. Desta forma, ânions podem ser determinados por VRC de modo similar aos metais por VRA.

Uma alternativa à técnica de VRA empregada na determinação de metais é a Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva - VRCA (*adsorptive cathodic stripping voltammetry, ACSV*). Neste caso, a análise é precedida pela adsorção, na superfície do eletrodo, de um complexo do metal com um ligante específico adicionado à solução. A camada adsorvida é então reduzida durante uma varredura catódica de potencial. A adsorção é realizada aplicando-se potenciais anódicos, não havendo assim mudança no estado de oxidação do metal durante todo o processo (van den Berg, 1986).

A reconhecida sensibilidade da voltametria de redissolução é atribuída a etapa de pré-concentração. De modo geral, os íons presentes na amostra são eletroquimicamente extraídos da mesma pelo eletrodo de mercúrio (ou como um filme metálico em um eletrodo sólido ou ainda como um sal na superfície do eletrodo). O potencial de deposição pode ser ajustado para que ocorram transferências de elétrons tão rapidamente quanto eles são transportados para a superfície do eletrodo. A seleção correta dos potenciais de deposição pode ser feita com base em polarogramas ou voltamogramas hidrodinâmicos os quais podem ser obtidos para os íons metálicos de interesse em soluções com elevada concentração.

A extração da espécie na superfície do eletrodo é realizada por processos redox que ocorrem somente na interface eletrodo-solução. Conseqüentemente, para minimizar o tempo necessário para a deposição de uma quantidade suficiente de material na superfície do eletrodo, a transferência de massa das espécies eletroativas para a superfície do eletrodo deve ser tão eficiente quanto possível. Por esta razão, a solução é agitada, ou utilizam-se eletrodos rotatórios, ou ainda a solução é passada por uma célula de fluxo durante a etapa de deposição.

As análises que utilizam técnicas de redissolução podem tornar-se complicadas pela presença de surfactantes orgânicos que adsorvem na superfície do eletrodo de trabalho (especialmente sobre o mercúrio) e bloqueiam a deposição. Depressões nos picos de redissolução podem também ocorrer pela formação de compostos intermetálicos (por exemplo: Cu-Zn, Cu-Cd) depositados no eletrodo de trabalho. Outro problema é a resolução quando há sobreposição de

picos (por exemplo, Tl/Cd, Sn/Pb, Bi/Cu) associados com a similaridade em seus potenciais. Muitas estratégias são utilizadas com sucesso para resolver estes problemas, incluindo a destruição de surfactantes por UV, o mascaramento seletivo de um metal interferente, ou a escolha criteriosa do potencial de deposição (Wang, 1996).

Além disso, a credibilidade dos dados de experimentos envolvendo etapas de redissolução depende fortemente do grau para o qual a contaminação pode ser minimizada. Portanto, como em outros métodos de análise de traços, todos os princípios de boas práticas de laboratório (limpeza dos frascos de vidro, coleta e armazenamento da amostra, etc) devem ser observados para obter elevadas precisão e exatidão, assim como baixos limites de detecção (Wang, 1996)

As técnicas de redissolução têm sido utilizadas conjuntamente com diferentes técnicas voltamétricas, tais como de pulso diferencial, de onda quadrada além de outras. Esta junção tem trazido resultados bastante satisfatórios em diferentes áreas de pesquisa e nas mais diversas matrizes.

Para a utilização destas técnicas, torna-se necessária a adição de um eletrólito de suporte para aumentar a condutividade do meio e reduzir a migração elétrica dos íons reagentes. Porém, esta prática traz algumas desvantagens. Uma é a impossibilidade de estudar uma solução contendo apenas a espécie de interesse e além disso, os parâmetros que são medidos (seja a constante de velocidade, o coeficiente de difusão ou outros quaisquer) tornam-se condicionais à identidade do eletrólito de suporte e sua concentração. Como consequência, comparações interlaboratoriais tornam-se mais difíceis (Oldham, 1990). Além disso, a adição do eletrólito altera as propriedades cinéticas e termodinâmicas das

espécies de interesse, levando muitas vezes a invalidação dos dados obtidos. Isto pode ser observado, por exemplo, em estudos envolvendo especiação química em matrizes aquosas naturais, as quais têm baixa força iônica, na maioria dos casos (Daniele *et al*, 1998).

No caso em que se torna imprescindível a utilização de eletrólito de suporte é preciso observar se o eletrólito a ser utilizado apresenta propriedades que o torne adequado para a aplicação desejada.

As propriedades mais importantes que um bom eletrólito precisa apresentar são:

- a) inércia eletroquímica: para permitir uma vasta aplicação;
- b) alta condutividade elétrica: para suportar a passagem de uma corrente elétrica;
- c) bom poder de solvatação: deve ser capaz de se dissolver em uma grande variedade de substâncias em concentrações aceitáveis;
- d) inércia química: o solvente não pode reagir com o material eletroativo, nem com intermediários ou produtos da reação do eletrodo sob estudo.
- e) outras considerações relevantes: o eletrólito de suporte deve estar disponível em sua forma pura ou deve ainda apresentar facilidade de purificação, devem ter baixo custo, devem ser atóxicos e não inflamáveis (Fry, 1996).

Na maioria das determinações eletroanalíticas são empregados eletrodos de Hg (Galus, 1996) e os elementos que formam amálgama com o mercúrio são determinados de forma bastante satisfatória. O uso do mercúrio ocorre devido a inúmeros fatores. O mercúrio apresenta-se no estado líquido em uma ampla faixa de temperatura, e por isso eletrodos de várias formas podem ser facilmente

obtidos, tanto na forma pura ou pela deposição de mercúrio em suportes condutores. A superfície de tais eletrodos é altamente uniforme e reproduzível se o mercúrio estiver limpo.

Além disso, uma das mais importantes razões para a aplicação do mercúrio na construção de eletrodos de trabalho é o alto sobrepotencial para evolução do hidrogênio em tais eletrodos. Então, torna-se possível em soluções aquosas neutras ou alcalinas a redução dos cátions de metais alcalinos em potenciais mais negativos que $-2,0$ V versus SCE (Galus, 1996). Infelizmente, os eletrodos de mercúrio apresentam uma séria limitação nas aplicações em potenciais positivos, o que tem levado a necessidade de realização de pesquisas extensivas relacionadas com o desenvolvimento de eletrodos metálicos e de várias formas de carbono. A oxidação do mercúrio ocorre aproximadamente em $+0,4$ V versus SCE em soluções de percloratos ou nitratos, uma vez que estes ânions não formam sais insolúveis ou complexos estáveis com espécies de mercúrio carregadas positivamente. Em todas as soluções que contêm ânions que formam tais compostos, a oxidação do mercúrio ocorre em potenciais menores que $+0,4$ V. Por exemplo, em KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ isto ocorre a $+0,1$ V; em KI $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a $-0,3$ V e assim por diante (Galus, 1996)

Vários tipos de eletrodos de mercúrio têm sido utilizados em análises voltamétricas. Entre eles podem ser citados o eletrodo gotejante de mercúrio, eletrodo de fluxo de mercúrio, eletrodo de gota estática de mercúrio e os eletrodos de filme de mercúrio, entre outros.

Nas últimas décadas, eletrodos de filme de mercúrio (EFM) têm sido usados freqüentemente em eletroanalítica. Usando tais eletrodos, íons metálicos

presentes na solução em quantidades traço podem ser determinados com precisão satisfatória pela sua redução na superfície do EFM, formação de amálgama relativamente concentrado e oxidação dos metais inicialmente pré-concentrados no EFM, numa etapa final.

O procedimento usual para preparação do EFM ocorre através da redução da espécie Hg^{2+} para Hg em um substrato condutor. Procedimentos utilizando tanto filmes pré-formados quanto a deposição de filmes *in situ* têm sido empregados extensivamente (Seo *et al*, 1998). Filmes pré-formados, com espessura na escala de 1-100 nm, são gerados pela deposição do Hg na faixa de -0,4 a -1,0 V versus SCE, por 2 a 5 minutos, através do uso de uma solução ácida com concentrações de Hg^{2+} entre 5 e 100×10^{-6} mol.L⁻¹. O eletrodo é então removido da solução, enxaguado e usado em diversas análises (Galus, 1996). Filmes eletrodepositados *in situ* são formados simultaneamente com a deposição dos metais presentes na amostra pela adição de uma pequena quantidade de Hg^{2+} (também entre 5 e 100×10^{-6} mol.L⁻¹) em todas as soluções a serem analisadas. De fato, o filme de mercúrio produzido *in situ* forma uma camada composta de pequenas gotas com um tamanho dependente da quantidade de mercúrio depositado e do potencial de deposição (Daniele *et al*, 1997).

Os eletrodos sólidos com filme de mercúrio são preparados pela deposição de mercúrio sobre carbono (carbono vítreo polido é o material preferido devido a sua inércia química e baixa porosidade) ou ainda sobre um metal "nobre".

Uma vez que a distribuição de mercúrio no carbono não pode ser precisamente controlada, EFMs são usados preferencialmente nas determinações analíticas, onde experimentos com uma solução padrão podem ser realizados sob

condições idênticas às usadas nas determinações reais. A vantagem deste tipo de EFM é que o filme de mercúrio não está contaminado pelo material do eletrodo no qual o Hg é depositado. Este não é o caso quando um EFM é formado na platina, ouro, prata ou outro metal de suporte, porque cada um destes metais dissolve-se em alguma extensão no mercúrio e, conseqüentemente, algumas propriedades do EFM podem ser ligeiramente modificadas.

Por exemplo, os picos de redissolução de metais depositados em um filme de mercúrio contaminado podem ser alterados pela formação de compostos intermetálicos. Estes compostos podem se formar entre os metais da solução de interesse e o metal do eletrodo dissolvido no filme, ou entre os metais da solução e átomos da superfície do metal do eletrodo presentes na interface do filme mercúrio-suporte. Tais efeitos foram observados quando zinco e estanho foram introduzidos ao EFM formado no suporte de ouro ou platina (Galus, 1996).

Igualmente, o sobrepotencial de evolução de hidrogênio pode ser diminuído quando se usa este tipo de eletrodo. A espessura do filme de mercúrio pode ser facilmente regulada pela deposição eletrolítica com um controle coulométrico. Quando o filme é relativamente fino, a espessura ao longo da superfície do EFM pode não ser uniforme. Isto ocorre devido a difusão do mercúrio no suporte metálico (Galus, 1996).

Os eletrodos com filme de mercúrio são geralmente usados somente para voltametrias de redissolução anódica, pois potenciais mais positivos promovem a dissolução do filme. Tais eletrodos são mais úteis quando uma sensibilidade máxima é necessária. O EFM exibe alta sensibilidade porque somente uma quantidade extremamente pequena de mercúrio é incorporada no filme, resultando

na formação de um amálgama muito concentrado durante a etapa de deposição. Os picos de redissolução obtidos com um EFM tendem a ser mais finos que aqueles obtidos com eletrodos de mercúrio convencionais (Golas *et al*, 1986).

As vantagens obtidas com eletrodos do tipo EFM ainda podem ser melhoradas quando se utiliza ultramicroeletrodos (UME). Os UMEs têm sido utilizados em estudos eletroquímicos e eletroanalíticos e têm recebido atenção especial nos últimos anos, devido a uma série de vantagens que apresentam. Entre diversas vantagens algumas podem ser destacadas: são baratos, melhoram a qualidade dos dados experimentais devido as características peculiares que apresentam, têm aplicações em muitos campos da ciência (Correia, 1995).

Os primeiros trabalhos envolvendo o uso de ultramicroeletrodos iniciaram-se com o grupo de Martin Fleischmann, na Universidade de Southampton, Inglaterra, no final da década de 60. Nos anos seguintes, o número de publicações envolvendo estes eletrodos cresceu exponencialmente (Silva, 1995).

Os ultramicroeletrodos também têm sido utilizados para minimizar inúmeros efeitos, como por exemplo o efeito não desejado do emprego de eletrólitos de suporte nas análises envolvendo a especiação química de metais. O grande interesse pelos UMEs se deve, principalmente, a um comportamento eletroquímico peculiar, resultante de pelo menos uma de suas dimensões ser da ordem de micrômetros (0,8 a 50 μm). Estas dimensões são da mesma ordem de magnitude que a da camada de difusão, implicando propriedades singulares tais como (Correia, 1995; Silva, 1995; Silva, 1998):

- a) respostas de corrente de estado estacionário são facilmente obtidas, mesmo a altas velocidades de varredura, devido a alta velocidade no transporte de massa;
- b) as correntes medidas nos UMEs são extremamente pequenas (da ordem de pico a nanoamperes), não alterando significativamente a concentração da espécie eletrolisada na solução. Devido a esta característica, as respostas dos UMEs são muito pouco sensíveis aos erros devido à queda ôhmica, podendo ser usados em soluções de alta resistência e na ausência de eletrólito de suporte;
- c) o transporte de massa correspondente a um UME de disco com diâmetro da ordem de micrômetros, é compatível ao de um eletrodo rotatório convencional, a uma velocidade de centenas de rotações por segundo;
- d) a alta relação entre a corrente faradaica e corrente capacitiva permite o estudo cinético em tempos curtos e, portanto, de reações rápidas;
- e) outras conseqüências são: miniaturização de células, uso de sistemas com apenas dois eletrodos, decréscimo do custo de material e simplificação da instrumentação.
- f) substituição do eletrodo de mercúrio, uma vez que este elemento apresenta um elevado impacto ambiental, além de não poder ser utilizado em equipamentos portáteis ou para medidas *in situ*.

Para um bom desempenho os ultramicroeletrodos devem preferencialmente ser fáceis de construir e devem possibilitar a utilização em vários tipos de solventes. Dentre os materiais mais usados na fabricação de ultramicroeletrodos

destacam-se a fibra de carbono, micro-fios e filmes de metais nobres, como a platina e o ouro, disponíveis comercialmente nas dimensões apropriadas e economicamente acessíveis. É crescente o uso de superfícies eletroativas micrométricas modificadas com o intuito de preparar sensores seletivos (Hep-Koudelka e van der Wal, 2000; Desmonde *et al*, 1998).

Os ultramicroeletrodos podem ser construídos com várias formas geométricas, tais como: microdisco, microbanda, microcilindro, microanel (que pode ser considerado um eletrodo de microbanda fechada para facilidade de descrição matemática), microesfera ou microhemisfera e outras geometrias irregulares, podendo ser incluídos ainda colóides formados por micropartículas condutoras dispersas. Destas geometrias, as duas primeiras são muitas vezes utilizadas na forma de conjuntos constituídos por grande número de eletrodos em uma mesma montagem, para multiplicação da magnitude da corrente a ser medida (Silva, 1995).

Os ultramicroeletrodos podem ser construídos por vários métodos e em várias geometrias conforme exemplificado na Tabela 1.

Tabela 1: Métodos e materiais para fabricação de UMEs. (Schulte *et al*, 1990; Silva *et al*, 1998; Golas *et al*, 1986).

Geometria	Método	Material isolante	Material eletródico	Dimensão * (μm)
Disco cilíndrico	Selamento	Vidro, epóxi	Pt, Au, fibra de C	1 a 5
Disco com Hg	Eletrodeposição de Hg	Vidro, epóxi	Fibra de C	
Esfera e hemisfera	Gota de Hg Metal eletrodepositado	Nenhum vidro	Hg puro Hg sobre Pt	0,05 a 10 r Pt = 0,3 r Hg = 2,3
Anel	Pirólise de CH_4 dentro de um capilar	Vidro, epóxi	C pirolítico	0,012 a 0,12
Tubular	Fio de metal inserido entre dois planos	vidro	Pt	18

* Dimensão característica: raio (cilindro, disco ou esfera); largura (linha ou anel)

Nos ultramicroeletrodos, o transporte de massa tem grande contribuição da difusão radial (efeito de bordas), o que está associado à geometria do eletrodo, sendo este efeito dependente de uma das suas dimensões, conforme observado na Figura 1 (b-f); enquanto que para os eletrodos de tamanho convencional, o campo difusional é sempre linear - Figura 1 (a). Nos eletrodos de esfera, hemisfera e disco, a dimensão crítica é o raio, e a geometria do campo difusional é esférica. Nos eletrodos lineares e em forma de anel, a dimensão crítica passa a ser a largura da banda, e o campo difusional tem geometria cilíndrica.

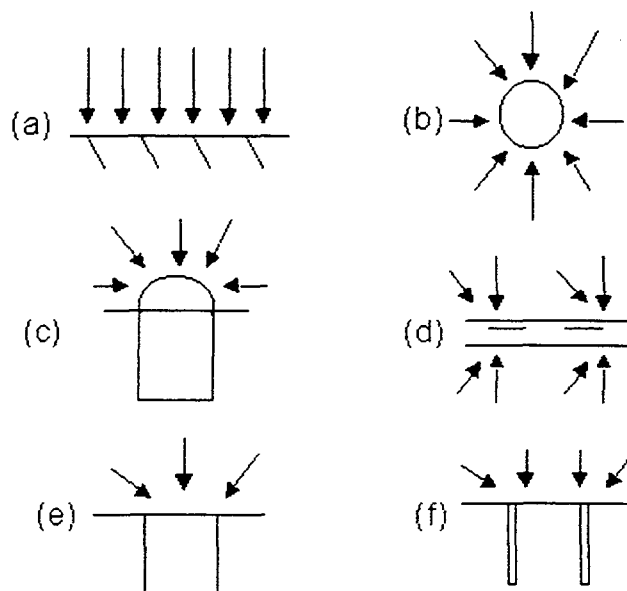


Figura 1: Representação esquemática da difusão em eletrodos: (a) planar semi-infinito, (b) esférico, (c) hemisférico, (d) cilíndrico, (e) disco, (f) anel.

Uma das dificuldades no uso de ultramicroeletrodos é a ordem de grandeza da corrente a ser medida (normalmente de pico a nanoamperes). Para tanto, é necessário um amplificador de corrente de alto ganho e de impedância elevada e de baixo nível de ruído. A amplificação de sinais indesejáveis é minimizada pelo uso de filtros eletrônicos e protegendo-se a célula eletroquímica com a chamada gaiola de Faraday (Correia *et al*, 1995).

Além das dimensões reduzidas, os ultramicroeletrodos apresentam várias outras características que os tornam muito úteis em várias aplicações em análise química. Talvez a característica mais importante seja que esses microeletrodos voltamétricos permitem que correntes independentes do tempo possam ser facilmente obtidas. Esta característica simplifica as medidas e facilita seu uso em situações onde variações de potencial tornam-se inconvenientes. Além disso, as

correntes nesses eletrodos são extremamente pequenas e portanto não destrutivas das soluções eletrolisadas.

Devido às baixas correntes esses eletrodos permitem o emprego de soluções de muito baixa força iônica, incluindo a ausência de eletrólito de suporte. Assim sendo, evita-se a introdução de impurezas através do eletrólito de suporte. Portanto, na ausência destes, a escala de potenciais acessíveis para medidas eletroquímicas pode ser estendida (Ciszkowska e Stojek, 1999).

As equações que descrevem as características difusionais dos ultramicroeletrodos vêm sendo desenvolvidas há vários anos e as respostas de corrente, aplicáveis a várias geometrias de eletrodos, podem ser previstas com base em equações encontradas na literatura (Silva, 1995).

O uso eletroanalítico dos ultramicroeletrodos ocorre pela aplicação com diversas técnicas como a coulometria, potenciometria, voltametria, cronoamperometria, espectroeletroquímica e métodos cinéticos. Nos trabalhos com ultramicroeletrodos são utilizados diversos materiais de inúmeros tipos de geometria de células, diferentes materiais de eletrodos, vários tipos de solventes e ampla faixa de volumes de amostra.

O grande aumento do uso eletroanalítico de eletrodos sólidos pode ser considerado como sendo devido a cinco fatores principais:

- a) maior faixa útil de potencial anódico quando comparada com os eletrodos de mercúrio;
- b) maior detalhe de informações a respeito do mecanismo de reações mais complexas;
- c) melhores características na aplicação para detecção em cromatografia líquida;

- d) interesse crescente na aplicação como eletrodos modificados e biosensores;
- e) aplicação em Análises por Injeção em Fluxo (FIA).

A citação da utilização de UMEs na literatura é bastante, tem-se utilizado UMEs para determinar espécies orgânicas e inorgânicas em diferentes matrizes, envolvendo as mais variadas combinações de técnicas. Tudo isto pode ser atribuído às vantagens já apresentadas para este tipo de eletrodo.

Muitos trabalhos descrevem a utilização das vantagens dos UMEs para determinar metais em diferentes níveis de concentração, em diversas matrizes. Por exemplo, Wang *et al* (1987) utilizaram UMEs de fibra de carbono recobertos com mercúrio em voltametria de redissolução anódica para quantificação de metais traço em solventes não aquosos. Os voltamogramas de redissolução obtidos não mostraram distorção resultante da queda ôhmica quando traços de chumbo, cádmio e zinco foram quantificados em acetonitrila, metanol ou etilenoglicol. Porém, medidas análogas realizadas com eletrodos de tamanho convencional exibem efeitos ôhmicos severos. Este trabalho evidencia que soluções orgânicas contendo um eletrólito extremamente diluído (ou sem a adição deliberada de eletrólito) podem ser utilizadas para determinação de metais com alta sensibilidade e boa precisão, através do uso de UMEs.

A busca por uma técnica que possibilitasse a determinação de metais traço em volumes extremamente pequenos, levou Baranski (1987) a preparar microeletrodos de filme de mercúrio pela eletrodeposição do Hg em fibra de carbono ou em fio de platina. Empregando-se amostras sintéticas com volumes próximos de 5 μ L foram realizados experimentos de redissolução através da

técnica de voltametria de varredura linear, com velocidades de varredura na faixa de 1 a 100 V.s⁻¹. O tempo de pré-concentração variou de 10 a 640 s. Para a medida da corrente gerada foi utilizado um amplificador de corrente (picoamperímetro). Utilizando-se este amplificador tornou-se possível encontrar limites de detecção de 0,5 e 1,0 µg.L⁻¹ para Cd²⁺ e Pb²⁺, respectivamente, com 10 s de pré-concentração.

A utilização de amplificadores de corrente conjuntamente com o uso de UMEs permite a determinação de metais em níveis de concentração bastante baixos, sem a necessidade de utilizar tempos de pré-concentração excessivamente prolongados. Mais um exemplo disto é encontrado no trabalho de Daniele *et al* (1989). Neste trabalho foram determinados zinco, cádmio e chumbo em vinho com pH natural, sem pré-tratamento, e em amostras de água de chuva e de mar. Para a realização destas medidas, foi utilizado um microeletrodo de mercúrio e voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial. Nas análises de vinho, foram obtidas concentrações de metal lábil iguais a 2 µg.L⁻¹ para o Cd²⁺ e 148 µg.L⁻¹ para o Zn²⁺, com tempos de pré-concentração variando entre 1 e 5 minutos. A validação do método foi realizada por comparação dos resultados com outros obtidos através do uso da espectrometria de absorção atômica; as diferenças entre os resultados estiveram entre 10 e 20%.

A presença de metais pesados ocorre em concentrações extremamente baixas em algumas matrizes. Desta forma, muitas vezes torna-se necessário desenvolver métodos que sejam capazes de quantificar estes metais mesmo em níveis de traço. Por este motivo, muitos trabalhos relatam procedimentos de

otimização quanto ao uso de UMEs para alcançar limites de detecção adequados. Este é o caso do artigo publicado por Nyholm e Wikmark (1993). Estes pesquisadores determinaram cobre na presença de baixas concentrações de eletrólito de suporte, através da voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial. Concentrações de cobre da ordem de nanogramas por litro puderam ser determinadas utilizando-se tempos de deposição de 30 minutos, na presença de $2,5 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹ de NaNO₃.

Outro exemplo é o trabalho realizado por Baldo *et al* (1998). Estes autores estudaram os processos de deposição e redissolução dos íons Cu²⁺ e Pb²⁺ em uma faixa de concentração entre 1×10^{-3} e 5×10^{-9} mol.L⁻¹ empregando microeletrodos de disco de carbono, voltametria cíclica e voltametria de redissolução anódica de varredura linear. Os processos de deposição e redissolução das espécies de interesse foram investigados em soluções aquosas sintéticas contendo cada íon metálico e diferentes eletrólitos de suporte tais como NaClO₄, tampão acetato, NaCl e HNO₃. Os resultados mostraram que, na faixa de concentração entre 1×10^{-3} e 1×10^{-5} mol.L⁻¹, o comportamento redução-redissolução, proveniente de uma simples voltametria cíclica a baixa velocidade de varredura, pode ser empregado para a quantificação de Cu²⁺ e Pb²⁺, enquanto que para soluções mais diluídas a voltametria de redissolução anódica é necessária, pois incorpora a etapa de pré-concentração.

Além da necessidade da determinação de metais em baixas concentrações, a complexidade da matriz muitas vezes impossibilita a realização de uma análise confiável. Os UMEs podem ser utilizados para a determinação de metais mesmo em amostras biológicas, as quais apresentam uma grande complexidade. Para

comprovar isto, Feldman e colaboradores (1994) desenvolveram um método para análise de chumbo em sangue, baseado na voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (VRAOQ) em uma solução contendo Hg^{2+} e usando um UME de fibra de carbono. Neste trabalho utilizou-se VRAOQ porque esta técnica elimina a interferência do O_2 em soluções derivadas do sangue. Para reduzir a concentração das substâncias interferentes realizou-se a filtração das amostras acidificadas através de membranas de nitrocelulose. Com isto, ocorreu um aumento da amplitude e melhora da uniformidade das correntes de pico. Os valores da concentração de chumbo presente nas amostras de sangue obtidas por VRAOQ foram comparados com os valores de concentração encontrados pelo uso da espectrometria de absorção atômica com forno de grafite; boa precisão e coeficientes de variação na escala de 10,6 a 20% (média de 13,5%) foram encontrados para faixas de concentração de chumbo entre 40 e 300 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Resultados como este motivaram a utilização dos UMEs em outras amostras complexas. Este é o caso do trabalho desenvolvido por Fung *et al* (1997). Estes autores empregaram ultramicroeletrodos de fibra de carbono recobertos com mercúrio, juntamente com a voltametria de redissolução com pulso diferencial, para investigarem a presença de metais pesados em ovos de duas espécies de rãs. Usando tampão neutro em pH 7, para mimetizar os ovos das rãs, realizou-se a determinação de Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} em faixas de trabalho da ordem de: 0,1-5; 0,001-0,1; 0,05-0,2 e 0,05-1 mg.L^{-1} , com limites de detecção de 5, 0,3, 0,4, e 0,2 $\mu\text{g.L}^{-1}$, respectivamente, e desvios padrão de 3,3 a 13%.

Um outro trabalho interessante no campo ambiental foi desenvolvido por Brendel e Luther (1995). Através do uso de um microeletrodo de amálgama de ouro foram realizadas determinações *in situ* de O_2 dissolvido, S^{2-} , Fe^{2+} e Mn^{2+} em águas intersticiais de sedimentos marinhos prístinos. O uso dos microeletrodos foi importante neste caso porque apresenta a vantagem da utilização de métodos voltamétricos de rápida varredura, para determinações simultâneas de todas as espécies redox presentes na amostra. Os resultados deste trabalho indicam, pela primeira vez na literatura, a formação de H_2O_2 , complexos de sulfeto de ferro(II) e ainda colóides ou complexos orgânicos de ferro(III) em águas intersticiais.

A partir dos exemplos citados, observa-se que os UMEs podem ser utilizados como ferramentas adequadas e importantes no estudo de processos de interesse ambiental, especialmente aqueles que ocorrem em microcosmos. Afinal, o uso dos UMEs permite detectar metais em matrizes de diferentes complexidades em concentrações traço e com volumes reduzidos de amostra.

O trabalho de Sanna *et al* (2000) ratifica esta conclusão. Neste trabalho, foi proposta uma técnica para a determinação de Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} em amostras de mel empregando voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial com microeletrodos de Pt recobertos com Hg. Existe uma grande dificuldade para se determinar simultaneamente estes quatro metais, devido a formação de espécies intermetálicas. Este problema foi contornado utilizando-se a adição de Ga^{3+} à solução para evitar a formação da espécie intermetálica Cu-Zn. Desta forma, foram encontrados limites de detecção de $12,3 \text{ ng.g}^{-1}$.

Não obstante a evolução e o aperfeiçoamento que as técnicas voltamétricas que lançam mão de micro e ultramicroeletrodos sólidos vêm sofrendo nos últimos

anos, ainda são encontradas dificuldades, como por exemplo na determinação de metais em nível de traço em meios ausentes de eletrólito de suporte e sem a utilização de amplificadores de corrente que possibilitem a detecção de correntes na ordem de picoampères. Dentro desse contexto, existem ainda várias lacunas a serem preenchidas na busca pelo desenvolvimento e aprimoramento de métodos voltamétricos, especialmente aqueles destinados a análises envolvendo matrizes com elevada complexidade, como as de natureza ambiental, clínica e industrial.

I.2 – OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo a construção e otimização de ultramicroeletrodos de fibra de carbono e fio de platina recobertos com mercúrio através de eletrodeposição. Igualmente, prevê sua utilização em determinações analíticas dos metais Cu, Cd e Pb, em matrizes de interesse ambiental, em baixos níveis de concentração.

CAPÍTULO II – PARTE EXPERIMENTAL

No presente capítulo são tratados os aspectos relevantes à fabricação de ultramicroeletrodos de fibra de carbono e de fio de platina, a formação de eletrodepósitos de mercúrio, além das condições experimentais utilizadas nos testes de aplicação para a determinação dos íons metálicos cobre, cádmio e chumbo, empregando voltametria de redissolução anódica.

II.1 - CÉLULA ELETROQUÍMICA

Para a aplicação na análise de traços, a célula eletroquímica e todos os outros componentes em contato com a solução de trabalho devem ser construídos de um material que reduza a contaminação ou a perda de espécies de interesse por dessorção ou adsorção, respectivamente. Teflon[®], polietileno, polipropileno, quartzo e Pyrex[®] são os materiais de uso mais comum, para este fim (Sekaly *et al*, 1999).

No presente trabalho, utilizou-se uma célula eletroquímica de polietileno, com capacidade de 10 mL e tampa de Teflon[®] contendo orifícios para adaptação de 2 eletrodos (de trabalho e referência) e entrada e saída de gás. A Figura 2 mostra um esquema representando a célula eletroquímica utilizada.

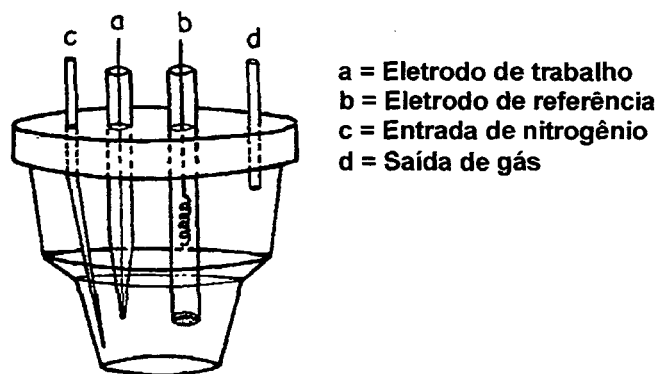


Figura 2: Esquema da célula eletroquímica de polietileno.

II.2 - ELETRODOS

II.2.1 - Confeção do eletrodo de referência

O eletrodo de referência utilizado foi Ag/AgCl em solução de KCl saturada. Para confecção do eletrodo foi utilizado um fio de Ag com 1 mm de diâmetro e 5 cm de comprimento o qual foi inicialmente limpo em HNO₃ (65%) por 1 minuto. A seguir o fio de Ag foi mergulhado em uma solução de KCl saturada aplicando-se um potencial +2,0 V por 5 minutos para que fosse formado o filme de AgCl na superfície do fio de prata. O sistema de Ag/AgCl foi então colocado em um tubo de vidro preenchido com uma solução de KCl saturada. A sua extremidade inferior foi fechada por aquecimento juntamente com um fio de Pt. O fio de Pt foi colocado com o objetivo de estabelecer o contato elétrico entre a solução interna do eletrodo e a solução externa. Na Figura 3 apresenta-se a representação esquemática do eletrodo de referência confeccionado a partir de um fio de Ag.

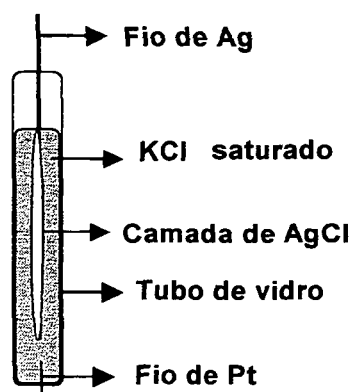


Figura 3: Representação esquemática do eletrodo Ag/AgCl/KCl.

O potencial dos eletrodos de referência utilizados nos experimentos voltamétricos foi determinado contra o eletrodo padrão de hidrogênio e um valor de +0,22 V foi encontrado.

II.2.2 - Confeção dos ultramicroeletrodos de fibra de carbono e fio de platina.

Os UMEs apresentam uma série de vantagens, as quais foram descritas no Capítulo I. No entanto, os UMEs apresentam o inconveniente de uma disponibilidade comercial relativamente limitada. Por isso, é comum o preparo destes pelo selamento de fios finos ou fibras em capilares de vidro tanto pelo derretimento do vidro quanto pelo uso de uma resina epóxi (Nyholm *et al*, 1992).

O material de suporte e isolamento mais adequado para produzir eletrodos duráveis e fáceis de serem polidos, lavados e que não contaminam as amostras em que são imersos é o vidro do tipo Pyrex[®]. Este tipo de vidro apresenta, contudo, o inconveniente de necessitar de temperaturas muito elevadas para possibilitar a moldagem, devendo-se tomar cuidados especiais na montagem dos

eletrodos por isolamento direto no vidro, pois em temperaturas relativamente altas pode haver mudanças nas características do material do eletrodo (Mastropietro, 1993).

Para materiais tão finos e frágeis como a fibra de carbono e o fio de platina, um método de montagem eficiente precisa ser usado para produzir eletrodos razoavelmente robustos. No manuseio das fibras de carbono, especialmente, devem ser observados também aspectos relativos à segurança, pois estas podem ser facilmente inaladas; além disso as fibras adquirem carga eletrostática, o que dificulta seu posicionamento ou a colocação nos tubos de vidro para o posterior preenchimento com resina (Mastropietro, 1993).

Com o intuito de se preparar eletrodos de trabalho com boa resposta, foram realizados testes variando-se o material de suporte e de isolamento. Vários tipos diferentes de materiais de suporte e isolamento foram empregados. No entanto, o isolamento da fibra de carbono ou do fio de platina com resina de poliéster apresentou-se mais atraente devido a sua menor dificuldade na construção dos UMEs. A resina de poliéster foi escolhida por apresentar viscosidade adequada ao preenchimento do tubo de vidro. Resinas com menor viscosidade foram testadas e apresentaram em geral a formação de bolhas durante o preenchimento, o que provoca infiltrações, tornando inutilizáveis muitas preparações.

Para a efetiva construção dos UMEs foi necessário um aprimoramento nas técnicas de manuseio do fio de platina e da fibra de carbono, principalmente. A fibra de carbono é encontrada comercialmente em maços, sendo que cada fibra apresenta um diâmetro aproximado de 8 μm . A separação de uma única fibra de

carbono necessita do auxílio de pinça e de lupa. A separação manual torna-se inconveniente pois a fibra adere a pele e ocasiona a quebra, isto impossibilita a utilização desta para a construção do UME. Além disso, para o manuseio das fibras é imprescindível o uso de lupas e de iluminação adequada para possibilitar a visualização da fibra, já que esta apresenta dimensões inferiores a de um fio de cabelo.

A montagem de UMEs de fibra de carbono necessita de cuidados durante o preenchimento do tubo de vidro pois durante esta etapa pode haver a quebra da fibra e ainda o descolamento da fibra ao fio de cobre. Para minimizar este problema, utilizou-se fibras de carbono mais compridas que o tubo de vidro desta maneira evita-se que a colocação da resina resulte em perda do contato elétrico.

A construção de UMEs de fio de platina não apresenta tantas dificuldades, já que o fio de platina apresenta diâmetro três vezes maior que a fibra de carbono (25 μm). Porém, alguns cuidados essenciais permanecem necessários, tais como a utilização de pinças e de iluminação adequada.

Mesmo tomando todas estas precauções, apenas 50% dos UMEs construídos apresentam o comportamento esperado, ou seja possuem contato elétrico e não apresentam infiltrações.

A seguir será descrito o método de preparação que apresentou melhores resultados.

Inicialmente, a fibra de carbono (8 μm de diâmetro) ou o fio de platina (25 μm de diâmetro) foi fixada em um fio de cobre de aproximadamente 5 cm de comprimento, empregando-se cola de prata. Em seguida, este conjunto foi

colocado para secar ao ar por 30 minutos. O conjunto contendo o fio de cobre e a fibra de carbono ou fio de platina foi então colocado em um tubo de vidro de 7 cm de comprimento e 0,7 cm de diâmetro, sendo que o fio de cobre ficou na parte superior do tubo de vidro. A seguir, o tubo de vidro foi preenchido com resina de poliéster. Transcorridas cerca de 48 horas, após a cura completa da resina, os UMEs foram polidos com lixas comerciais de diferentes granulometrias (600 e 1200 mesh) para exposição do microdisco da fibra de carbono ou do fio de platina localizado na base do eletrodo.

Na figura 4 tem-se a representação esquemática dos UMEs de fibra de carbono e fio de platina.

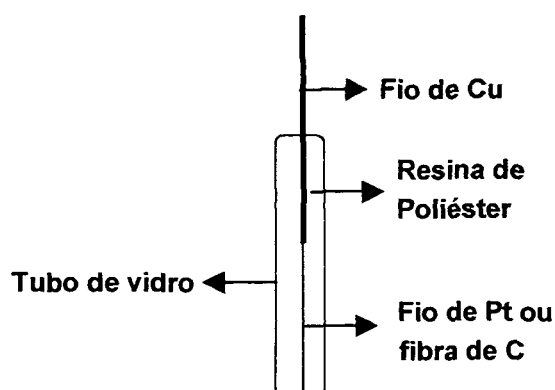


Figura 4: Representação esquemática do UME de fibra de carbono ou fio de platina.

A escolha da geometria do eletrodo depende dos objetivos do experimento. Quando este é dirigido para a avaliação da concentração das espécies eletroativas, a qual pode ser realizada através de métodos de calibração normais, a geometria do eletrodo não precisa ser rigorosamente definida (Michael *et al*, 1996). Como este trabalho se baseou na utilização de métodos de calibração ou

adição de padrão, não houve um estabelecimento da geometria dos ultramicroeletrodos confeccionados.

II.2.3 - Limpeza e conservação dos ultramicroeletrodos

Os ultramicroeletrodos podem ser reutilizados inúmeras vezes. Anteriormente a cada reutilização os ultramicroeletrodos foram novamente polidos para exposição de nova superfície na base do eletrodo e também para eliminar a possível presença de contaminantes. Para um melhor polimento do microdisco de platina, realizou-se polimentos dos UMEs deste material através do uso de um tecido para polir (feltro) com alumina. Após o polimento, os UMEs eram mergulhados em uma solução de HNO₃ 15% por aproximadamente 1 hora e posteriormente enxaguados com água purificada pelo tratamento em um sistema Milli-Q (Millipore Corporation).

II.3 - INSTRUMENTAÇÃO

O desenvolvimento de métodos analíticos deve levar em consideração aspectos como robustez, sensibilidade, velocidade analítica e custo envolvido na realização das análises. Deste ponto de vista, o trabalho foi desenvolvido em duas etapas as quais foram diferenciadas pela utilização de diferentes potenciostatos. No início do trabalho, utilizou-se o potenciostato EG&G PARC modelo 273A acoplado a um microcomputador compatível e monitorado pelo software M270 da EG&G PARC juntamente com a técnica de voltametria de redissolução anódica de varredura linear.

Durante a primeira etapa, inúmeros experimentos foram desenvolvidos, porém o tempo necessário para a realização das análises tornou-se prolongado, devido aos longos tempos de pré-concentração necessários, comprometendo a velocidade analítica.

Com o intuito de reduzir este tempo, utilizou-se técnicas mais sensíveis, com menores tempos de deposição, como a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada e de pulso diferencial. Para isto, utilizou-se o potenciostato ECo-chemie, modelo PGSTAT 20 e microcomputador compatível monitorado pelo software General Program Electrochemistry System, GPES versão 4.4, pertencente ao Instituto de Tecnologia para o Desenvolvimento (LACTEC) situado em Curitiba, PR.

II.4 - REAGENTES E MATERIAIS DE LABORATÓRIO.

Todos os reagentes utilizados neste trabalho são de grau analítico e a água utilizada era purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore Corporation). As soluções, quando necessário, foram desaeradas com N₂ 99,5 % da White Martins.

As soluções-padrão utilizadas foram preparadas por diluições apropriadas das soluções estoques de concentração 1000 mg.L⁻¹ de zinco, cádmio, chumbo e cobre. As soluções estoque eram soluções Tritisol de procedência Merck.

Foram preparadas soluções de KCl (Biotec – PA) 1,0 mol.L⁻¹, KNO₃ 1,0 mol.L⁻¹ (Reagen – PA) e K₂SO₄ (Biotec – PA) 0,5 mol.L⁻¹.

Todo o material de vidro e de plástico utilizado foi, após lavagem com detergente neutro, mantido em ácido nítrico 15%, sendo enxaguado por três vezes com água purificada antes do seu uso (Honeychurch *et al*, 2001).

II.5 - COLETA DAS AMOSTRAS

As amostras de água foram coletadas da torneira do Laboratório de Química Ambiental e de Materiais (LabQAM) do Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. A torneira utilizada para a coleta permaneceu fechada por um período de 60 horas, com o objetivo de concentrar as espécies de interesse.

Depois de transcorrido o tempo de permanência da torneira fechada, foram coletadas três amostras, as quais representam diferentes volumes de escoamento (Jardim e Rohwedder, 1986). A Tabela 2 mostra os volumes de escoamento da água de torneira para cada amostra coletada.

As amostras foram preservadas através da adição de HNO₃ até pH 2,0. As amostras acidificadas foram levadas à ebulição para eliminação do cloro residual presente e após esta etapa permaneceram armazenadas em geladeira (4 °C).

Tabela 2: Volumes de escoamento utilizados para a coleta das amostras após a permanência da água nas tubulações por 60 horas.

Amostras	Volume de água escoado (L)
1	0,2
2	3
3	10

II.6 – METODOLOGIA

As soluções amostras analisadas foram submetidas a desaeração sob um fluxo de nitrogênio por 10 minutos antes de cada experimento. Após a eliminação do oxigênio dissolvido, o fluxo de nitrogênio foi direcionado sobre a solução. Todos os experimentos voltamétricos de redissolução foram feitos com solução em repouso.

II.6.1 - Caracterização dos ultramicroeletrodos

Antes da sua aplicação na técnica voltamétrica de redissolução anódica, os UMEs foram testados por voltametria cíclica em solução de ferricianeto de potássio $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ acidificada com HNO_3 até pH 2,4. Este procedimento visou detectar possíveis defeitos de fabricação, como por exemplo infiltrações no material isolante e mau contato elétrico da fibra de carbono ou do fio de platina com o fio condutor metálico, além de verificar se os ultramicroeletrodos construídos apresentam resposta coerente frente a um par redox de comportamento eletroquímico conhecido.

II.6.2 - Determinação da área dos ultramicroeletrodos.

A área dos UMEs foi determinada através da equação de Cottrell, a qual relaciona a área do eletrodo, o coeficiente de difusão da espécie envolvida e a corrente difusional. A corrente difusional foi obtida através do coeficiente angular da reta obtida no gráfico construído a partir da corrente gerada versus o tempo. Estes dados foram obtidos com o uso da cronoamperometria, para isto aplicou-se

um salto de potencial de -0,2 a +0,2 V, a partir de uma solução de ferricianeto de potássio 5,0 mmol.L⁻¹ acidificada com HNO₃ até pH 2,4, em meio contendo nitrato de potássio 0,1 mol.L⁻¹ como eletrólito de suporte.

II.6.3 - Deposição de mercúrio nos ultramicroeletrodos

A deposição de Hg sobre os eletrodos também foi realizada utilizando-se a técnica de cronoamperometria. Para a deposição utilizou-se uma solução contendo Hg(NO₃)₂ (Merck) 10 mmol.L⁻¹, 1,0 mol.L⁻¹ de KNO₃ (Reagen), em pH 1,0, acidificada com HNO₃ concentrado.

O potencial e o tempo de deposição ótimos utilizados para a eletrodeposição do filme de mercúrio foram escolhidos após a realização de testes para estabelecer as melhores condições experimentais. A Tabela 3 apresenta, de forma simplificada, os potenciais e os tempos de deposição avaliados.

Tabela 3 : Estudo de otimização da eletrodeposição do filme de mercúrio na superfície dos ultramicroeletrodos.

Potencial de deposição (V)	Tempo de deposição (s)	
	UME de fibra de C	UME de fio de Pt
-0,3	1600	1600
-0,6	400	500
-0,7	400	500
-0,8	400	500
-0,9	400	500
-1,0	400	500
-0,9	60	120

II.6.4 - Avaliação do filme de mercúrio

Com o intuito de conhecer a faixa de potencial de trabalho adequada para a utilização dos ultramicroeletrodos recobertos com filmes de mercúrio, foram realizados voltametrias para verificar a faixa de potencial útil, tanto em relação ao sobrepotencial de evolução de hidrogênio quanto em relação à dissolução do filme de mercúrio.

A durabilidade e a reprodutibilidade das medidas com os filmes de mercúrio eletrodepositados nos ultramicroeletrodos também foram avaliadas através da voltametria de redissolução anódica a partir de uma solução contendo uma concentração conhecida de metal.

II.6.5 - Voltametrias para soluções de Cu^{2+}

A resposta voltamétrica obtida através do emprego dos UMEs em diferentes faixas de concentração de cobre também foram avaliadas. Esta avaliação ocorreu utilizando-se a técnica de voltametria de redissolução anódica, através do uso dos ultramicroeletrodos de fibra de carbono e de platina com filme de mercúrio. Após estabelecido o melhor potencial de deposição, o tempo de deposição ótimo foi determinado experimentalmente levando-se em consideração cada faixa de concentração estudada.

II.6.6 - Determinação simultânea dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}

Com o objetivo de determinar os potenciais de dissolução dos metais Pb, Cd, Cu foram realizados experimentos de voltametria de redissolução de varredura linear onde os metais foram depositados sobre o UME em um potencial

de -1,2 V, durante 90 s a partir de uma solução contendo 10 mg.L^{-1} de cada metal, separadamente.

Uma vez que os três metais estudados apresentam picos de redissolução em potenciais bastante distintos, a resposta do UME de fibra de carbono e de fio de platina frente aos metais foi avaliada realizando-se determinações simultâneas dos mesmos em diferentes faixas de concentração.

II.6.7 - Presença de interferentes

A presença de alguns ânions pode modificar o comportamento eletroquímico dos UMEs nas determinações de metais. O comportamento do sistema foi avaliado pela adição de ânions tais como nitrato, sulfato e cloreto às soluções analisadas.

II.6.8 - Análise das amostras de água de torneira

Os resultados das análises voltamétricas com o uso dos ultramicroeletrodos das amostras de água de torneira coletadas no LabQAM foram comparados com resultados obtidos por análises de voltamétricas de redissolução anódica de pulso diferencial com o uso do eletrodo de gota estática de mercúrio e por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite.

CAPÍTULO III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 – CARACTERIZAÇÃO VOLTAMÉTRICA DOS ULTRAMICROELETRODOS DE FIBRA DE CARBONO E DE FIO DE PLATINA.

Após sua confecção os ultramicroeletrodos foram testados, para verificar possíveis defeitos de fabricação, observando-se o comportamento voltamétrico que estes apresentavam frente a um par redox conhecido (Silva *et al*, 1998). No presente trabalho a resposta da voltametria cíclica dos UMEs de Pt e fibra de C em solução de $\text{Fe}[\text{CN}]_6^{3-}$ foi avaliada em diferentes velocidades, entre 10 e 1000 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, a partir do potencial de +0,6 V no sentido catódico e invertendo-se a varredura no potencial de -0,2 V. As curvas obtidas são apresentadas na Figura 5.

Nos voltamogramas da Figura 5, observa-se um comportamento de estado estacionário (maior contribuição pela difusão do tipo esférica), para as curvas até 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$, que assumem um formato sigmoidal semelhante a um polarograma. A pequena histerese (distorção entre as curvas) observada nessas curvas pode ser explicada por algum bloqueio na superfície do UME, onde ocorre a reação de redução (Mastropietro, 1993). Para velocidades de varredura de potencial maiores que 100 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ o voltamograma começa a apresentar uma maior histerese tendendo a formação de um pico, comportamento este característico de experimentos com eletrodos de dimensões convencionais, indicando que a velocidade de varredura começa a ser mais rápida que o transporte de massa para o eletrodo (maior contribuição pela difusão do tipo linear) (Silva *et al*, 1998).

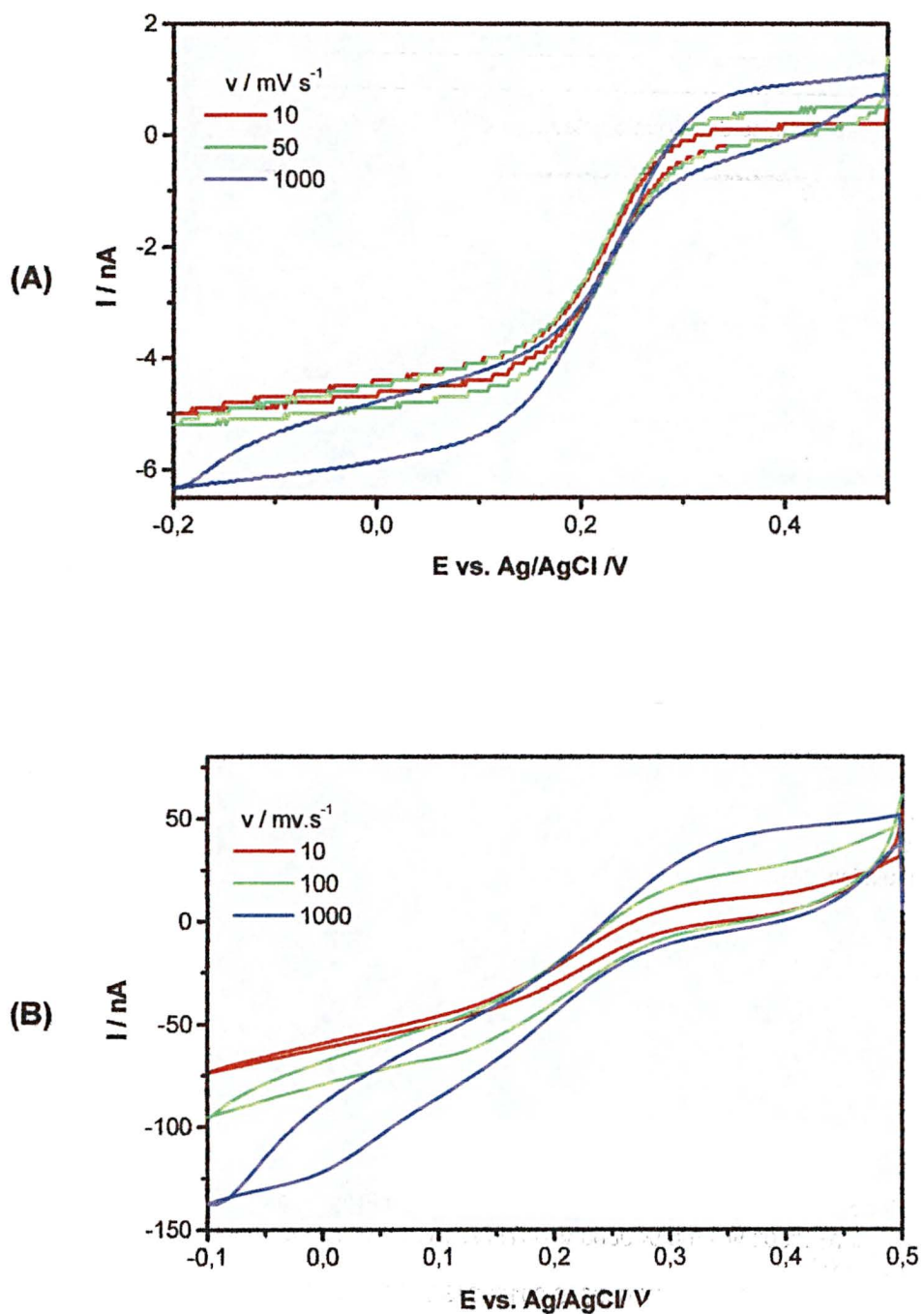


Figura 5 : Voltamogramas cíclicos obtidos em solução de ferricianeto de potássio, $5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ pH 2,4 em KNO_3 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, para UME de fibra de carbono (A) e fio de Pt (B)

Estes resultados mostram que tanto o UME de fibra de C quanto o de fio de Pt apresentaram o comportamento esperado para um UME. Uma maior histerese aparece para o UME de Pt porque este tem maior dimensão.

Após esta análise preliminar os UMEs que apresentavam um voltamograma cíclico bem definido e com comportamento esperado, correspondendo ao processo reversível da eletroredução do ferricianeto, foram utilizados para a eletrodeposição de mercúrio e nas análises posteriores.

III.2 – DETERMINAÇÃO DA ÁREA DOS ULTRAMICROELETRODOS

Pelos voltamogramas apresentados na Figura 5 podemos notar que para os ultramicroeletrodos as respostas de corrente obtidas são do tipo observado para difusão finita para baixas velocidades de varredura. Este comportamento facilita a determinação da corrente de difusão e de outras variáveis eletroquímicas pertinentes ao processo.

A corrente difusional pode ser prevista pela equação de Cottrell (Bard, 1980).

$$i_t = \frac{nFAC_0 D_0^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

i_t = corrente no tempo t , A

n = número de elétrons, eq.mol⁻¹

F = constante de Faraday, 96485 C.eq⁻¹

D_0 = coeficiente de difusão de O, cm².s⁻¹

C_0 = concentração de O, mol.cm⁻³

t = tempo, s

Esta equação fornece um método simples para a determinação do coeficiente de difusão e alternativamente, para o caso de compostos de valores de coeficientes de difusão conhecidos para as condições e a solução utilizada, pode ser usada para calcular a área efetiva do eletrodo (Heineman *et al*, 1996).

Para medir áreas dos UMEs construídos foi utilizada a técnica de saltos potencioestáticos. A Figura 6 mostra um exemplo de um cronoamperograma obtido para um ultramicroeletrodo de fibra de carbono recoberto com filme de mercúrio em solução de ferriano de sódio. Através da representação da equação de Cottrell, $I \times t^{-1/2}$, e conhecendo-se o coeficiente de difusão para esse sistema ($4,767 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) calculou-se a área dos ultramicroeletrodos a partir do coeficiente angular deste gráfico.

Utilizando esta metodologia foram obtidas as áreas dos UMEs de fibra de carbono e de fio de platina recobertos com filme de mercúrio, cujos valores são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Área dos UMEs com filme de mercúrio calculadas utilizando a equação de Cottrell para cronoamperogramas obtidos através do par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$

UME	Área calculada (μm^2)
C (a)	0,820
C (b)	0,937
C (c)	0,905
Pt (a)	116
Pt (b)	125

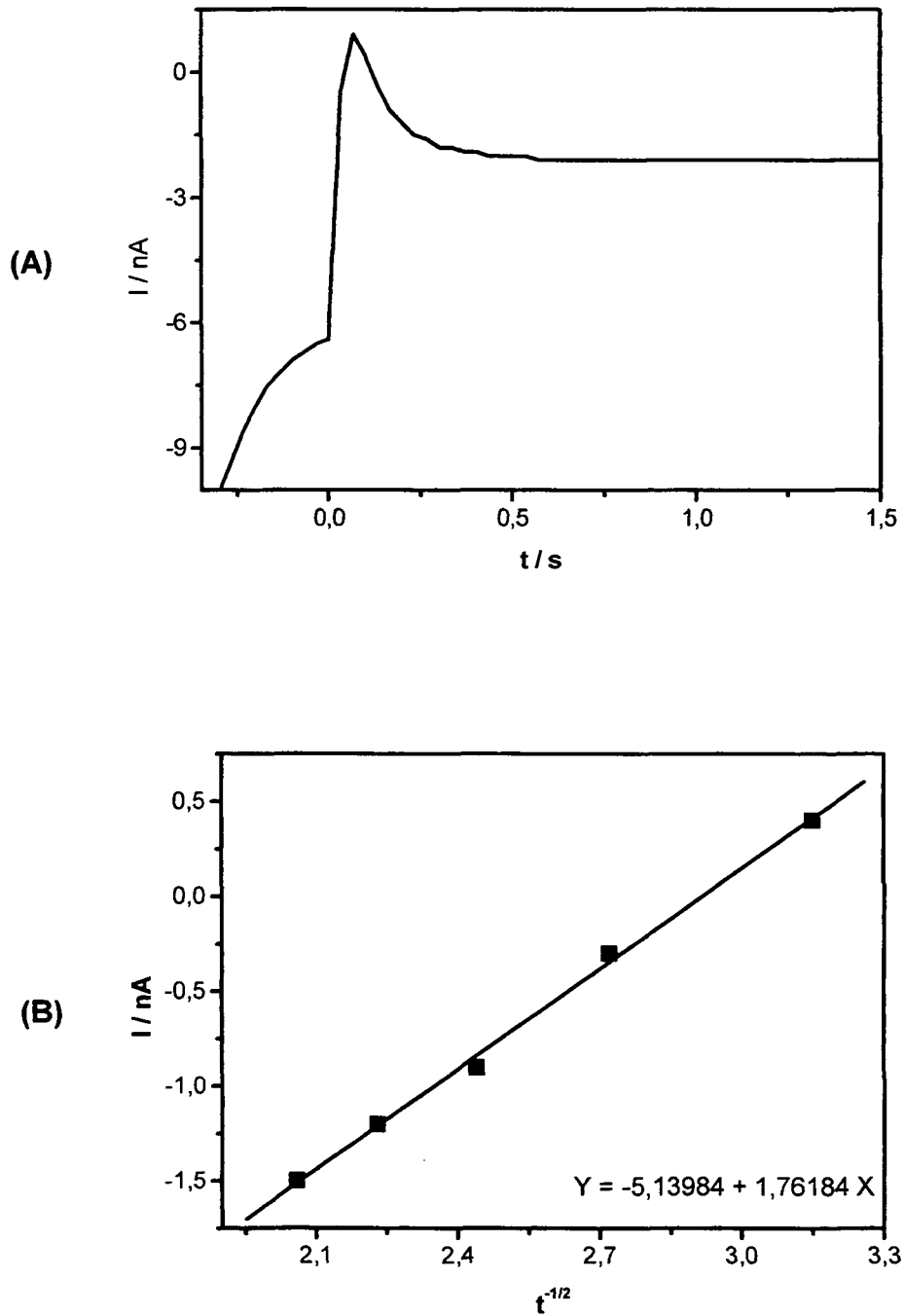


Figura 6: (A) Cronoamperograma para um UME de fibra de C recoberto com mercúrio para um salto de potencial de -0,2 V a +0,2 V, utilizando o par redox $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. (B) Representação I vs. $t^{-1/2}$.

Existe uma diferença muito grande entre a área dos UMEs de fibra de carbono e de fio de platina modificados com filme de Hg, a explicação para este fato ocorre devido a diferença entre os diâmetros de cada material. A fibra de carbono utilizada para a construção dos UMEs possui um diâmetro aproximadamente igual a 8 μm enquanto que o fio de platina apresenta 25 μm de diâmetro.

III. 3 - DEPOSIÇÃO DE MERCÚRIO NOS ULTRAMICROELETRODOS

III.3.1 - Otimização do processo

Inicialmente, realizou-se a deposição do mercúrio na superfície do UME de fibra de carbono e de fio de platina através de uma solução contendo $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 10 mmol.L^{-1} , KNO_3 1,0 mol.L^{-1} e adição de HNO_3 até pH 1,0 por cronoamperometria, com um tempo de 1600 s no potencial de -0,3 V. No entanto, os gráficos obtidos mostraram que somente até 400 s para o UME de fibra de C e 500 s para o UME de fio de Pt, o aumento de corrente é significativo e que portanto havia crescimento do filme apenas até este tempo.

Após determinar o tempo de deposição, foram realizados testes para determinar em qual potencial havia melhor formação do filme de Hg, ou seja, em qual potencial há maior crescimento do filme. Foram realizadas deposições nos potenciais entre -0,6 V e -1,0 V. O filme obtido nestas condições foi utilizado para determinar a corrente gerada por 1 mg.L^{-1} de Cu, através da técnica de voltametria de redissolução anódica numa escala de -0,6 V a +0,5 V com tempo de deposição

de 5 minutos em -0,6 V. Todos os experimentos foram realizados em triplicata. A maior variação de corrente gerada tanto na formação do filme como, na detecção do cobre foi o parâmetro utilizado para determinar a melhor condição de deposição de um filme de Hg. Os resultados mostraram que a condição onde se tem uma melhor resposta é quando se utilizava o potencial de -0,6 V com um tempo de 400 s para o UME de fibra de C e -0,9 V com um tempo de 500s para o UME de fio de Pt. As Figuras 7 e 8 apresentam estes resultados.

Testes posteriores mostraram que o filme formado dessa maneira não apresentava grande reprodutibilidade, isto porque quando o filme de mercúrio é muito espesso ele desprende-se facilmente da superfície o que torna necessária a redeposição do filme de mercúrio a cada medida. Para evitar este problema, depositou-se o filme de mercúrio no UME de fibra de carbono com um tempo de 60 s e no UME de fio de platina por 120 s no potencial -0,9 V. Os filmes assim formados, apresentam grande reprodutibilidade o que permite que este seja utilizado em várias medidas e com maior ganho de tempo. As Figuras 9 e 10 mostram a corrente gerada na deposição do filme e testes de reprodutibilidade, obtidos pela utilização de diferentes filmes de mercúrio eletrodepositados nas mesmas condições e utilizados para a determinação de uma concentração de cobre de 1 mg.L^{-1} , em um tempo de deposição de 2 minutos (UME C) e 3 minutos (UME Pt).

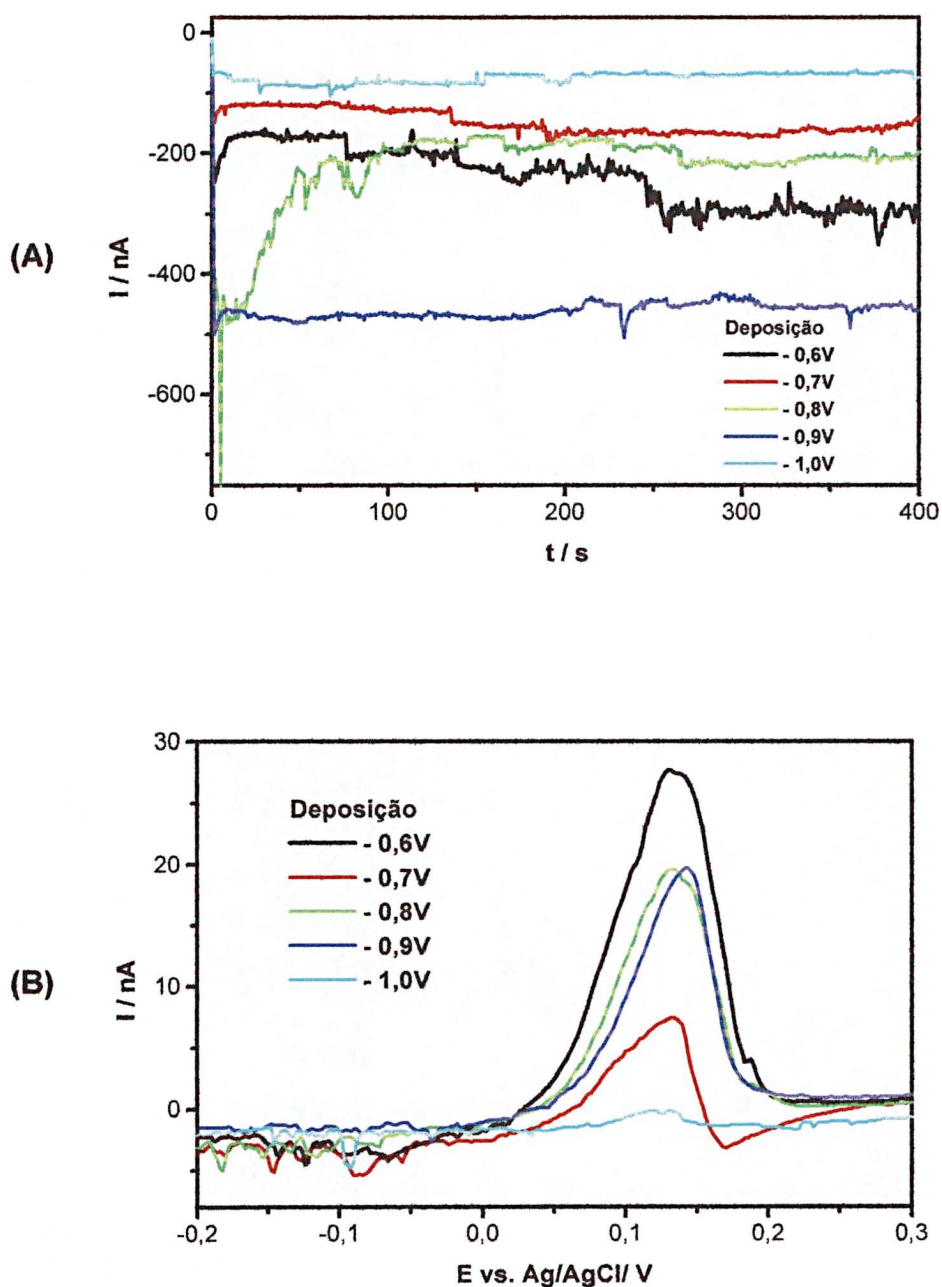


Figura 7: Testes de otimização do processo de deposição de Hg no UME de fibra de C. (A) Gráficos obtidos pela relação corrente versus tempo realizados nos diferentes potenciais. (B) Voltametrias para cada filme formado, em uma concentração de cobre de 1 mg.L^{-1} . $t_{\text{dep.}} = 5 \text{ min}$. $v = 50 \text{ mV/s}$.

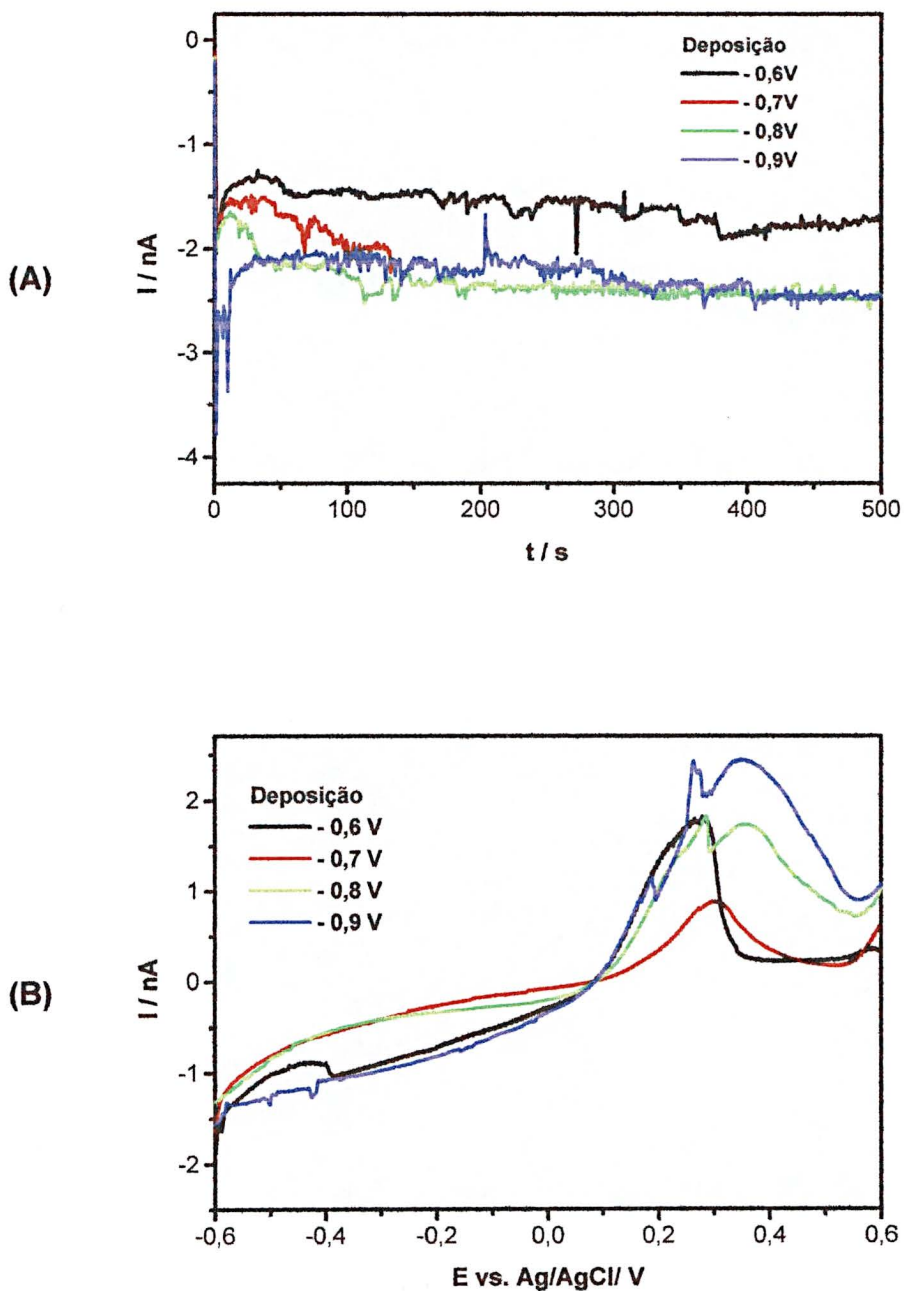


Figura 8: Testes de otimização do processo de deposição de Hg no UME de fio de Pt. (A) Gráficos obtidos pela relação corrente versus tempo realizados nos diferentes potenciais. (B) Voltametrias para cada filme formado, em uma concentração de cobre de 1 mg.L^{-1} . $t_{\text{dep.}} = 5 \text{ min.}$ $v = 50 \text{ mV/s.}$

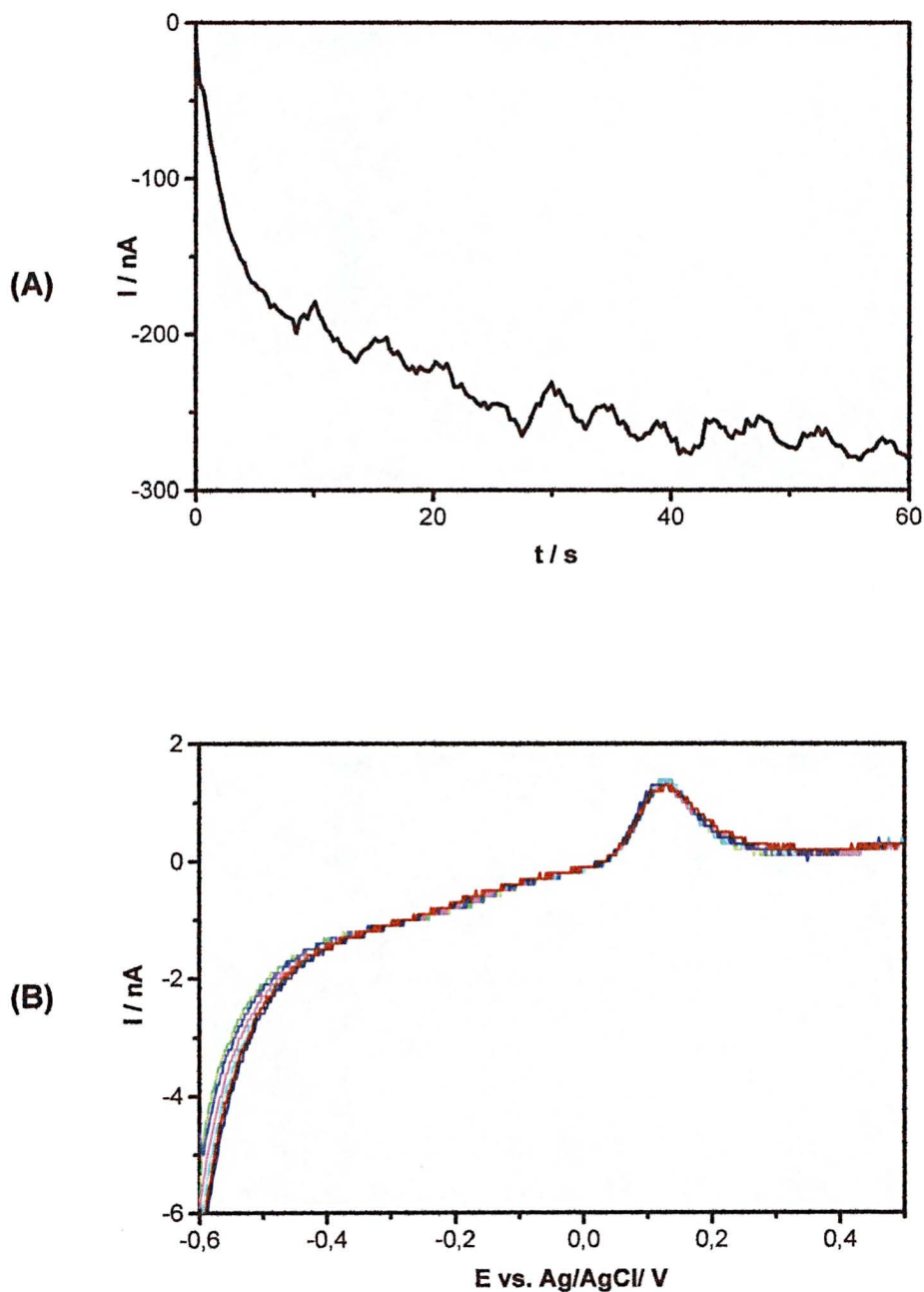


Figura 9: Experimentos realizados para a deposição do filme de mercúrio no UME de fibra de C. (A) Cronoamperograma de deposição do Hg. $t_{\text{dep.}} = 60$ s, $E_{\text{dep.}} = -0,9$ V. (B) Teste de reprodutibilidade, $t_{\text{dep.}} = 2$ min., $E_{\text{dep.}} = -0,6$ V, Concentração de $\text{Cu}^{2+} = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mV/s}$.

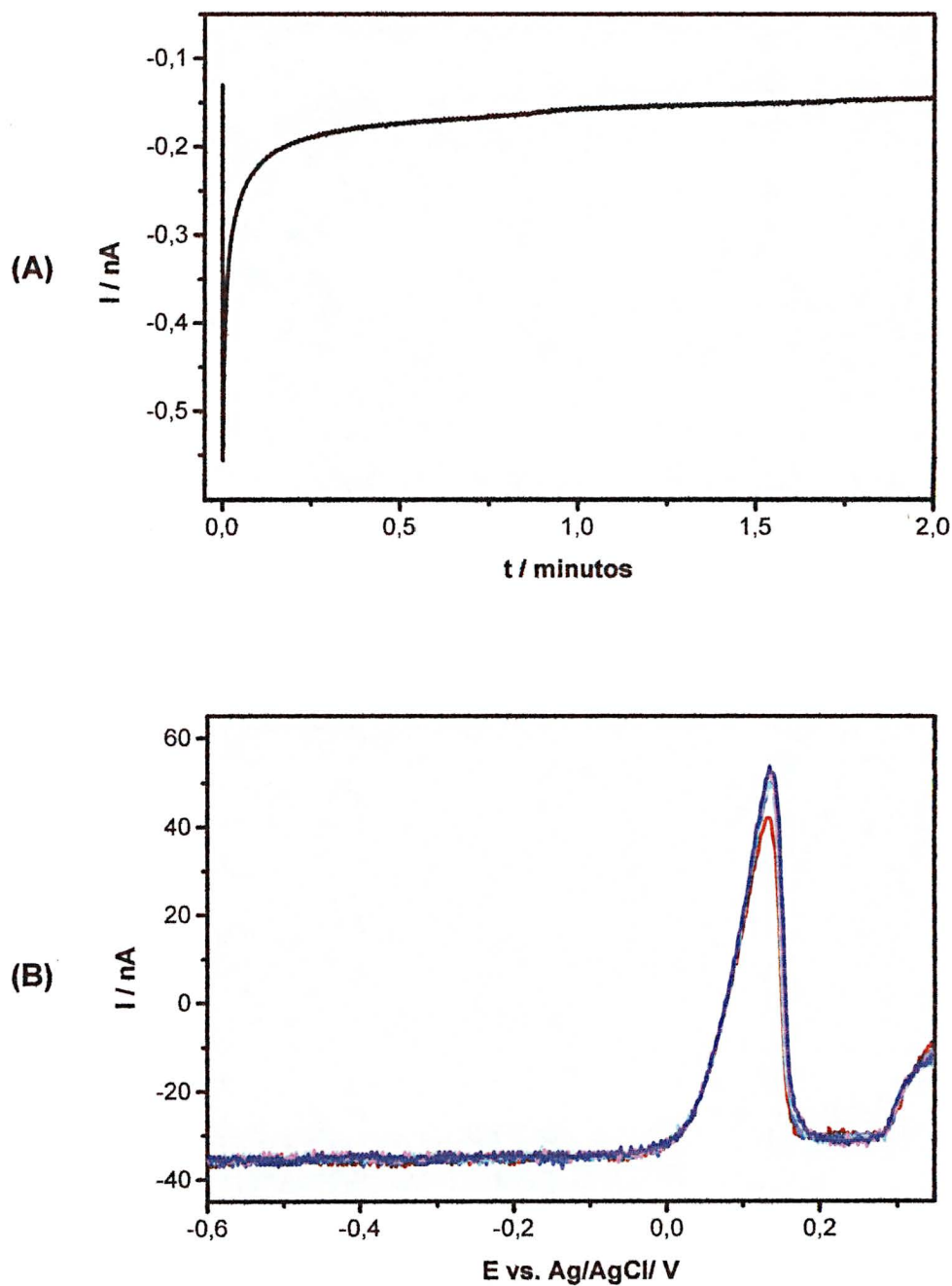


Figura 10: Experimentos realizados para a deposição do filme de mercúrio no UME de fio de Pt. (A) Cronoamperograma de deposição do Hg. $t_{\text{dep.}} = 120$ s, $E_{\text{dep.}} = -0,9$ V. (B) Teste de reprodutibilidade, $t_{\text{dep.}} = 3$ min., $E_{\text{dep.}} = -0,6$ V, Concentração de $\text{Cu}^{2+} = 1,0$ mg.L⁻¹, $v = 50$ mV/s.

Uma vez escolhidos os parâmetros mais adequados às finalidades pretendidas, os eletrodepósitos de mercúrio foram sempre preparados nas mesmas condições para garantir uma reprodutibilidade das preparações. A repetição do procedimento de eletrodeposição implicava sempre um repolimento e limpeza com ácido nítrico do eletrodo.

III.3.2. – Estabilidade dos eletrodepósitos de mercúrio

A durabilidade dos filmes de mercúrio formados nos UMEs foi verificada através da avaliação da reprodutibilidade da resposta dos eletrodos empregando-se voltametria de redissolução anódica do Cu^{2+} em um mesmo filme de Hg. Com esta finalidade, foi utilizada uma solução contendo $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cu^{2+} e 10 minutos de deposição no potencial de $-0,6 \text{ V}$, seguido da redissolução por varredura linear a 50 mV.s^{-1} . Estes experimentos foram realizados utilizando-se os UMEs de fibra de carbono e de fio de platina, recobertos com filmes de mercúrio. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para a reprodutibilidade da resposta gerada pelos UMEs com um mesmo filme de mercúrio.

Tabela 5: Resultados dos testes de durabilidade do filme de mercúrio formado nos UMEs de fibra de carbono e fio de platina. Solução teste: $50 \mu\text{g.L}^{-1}$ de cobre. Tempo de deposição: 10 minutos.

UME	Média de corrente (nA)	Desvio-padrão (%)	Número de medidas realizadas
Fibra de carbono	0,76	6,9	30
Fio de platina	99,12	6,5	15

Os dados contidos na Tabela 5 mostram que o filme formado no UME de fibra de carbono apresentou sinal de corrente com mesma grandeza de intensidade até a trigésima medida, sem a necessidade de nova deposição. Já o filme formado no UME de fio de platina apresentou boa reprodutibilidade de sinal de corrente até a décima quinta medida. Deste modo pode-se concluir que a durabilidade do filme de mercúrio formado, nas condições especificadas, no UME de fibra de carbono é maior que no UME de fio de platina. Estes resultados mostram que é possível realizar uma determinação completa sem a necessidade de realizar novas redeposições do filme. Entretanto, observou-se perda de reprodutibilidade após um determinado número de medidas, provavelmente devido ao desgaste do filme de mercúrio presente na superfície do eletrodo, quando o eletrodo era utilizado por mais de um dia. Deste modo, um novo filme de mercúrio era preparado para cada dia de trabalho e sempre que se notava qualquer indício de perda de reprodutibilidade nas medidas por voltametria de redissolução. Devido a facilidade de se proceder a uma nova deposição de mercúrio, este resultado não se constitui em um fator negativo associado ao emprego dos UMEs de fibra de carbono e de fio de platina, modificados por eletrodepósitos de mercúrio.

III.3.3 – Faixa útil de potencial para ultramicroeletrodos com filme de mercúrio.

Antes da utilização dos UMEs com filme de mercúrio, foram realizados testes para verificar a faixa de potencial útil para este tipo de eletrodo. Inicialmente, foi avaliado o potencial mais catódico que poderia ser utilizado na realização de pré-concentração de metais, sem a interferência da sobretensão da

evolução de hidrogênio. Para isto, foi realizado um experimento empregando-se voltametria catódica, em água purificada, em uma escala de -1,8 a 0,0 V. A Figura 11 mostra o resultado obtido utilizando-se UME de fibra de carbono com filme de mercúrio. Uma resposta semelhante foi obtida para o UME de fio de platina. Analisando a Figura 11 pode-se concluir que para UMEs com filme de mercúrio é possível realizar a etapa de pré-concentração a potenciais catódicos até cerca de -1,3 V. Portanto a vantagem conhecida, relacionada com a utilização de eletrodos de Hg, que é devido a maior sobretensão para a reação de evolução de hidrogênio, quando comparada com outros materiais de eletrodo, inclusive o carbono na forma de grafite ou ainda vítreo, é mantida quando se utiliza um UME com filme de Hg. (Galus, 1996).

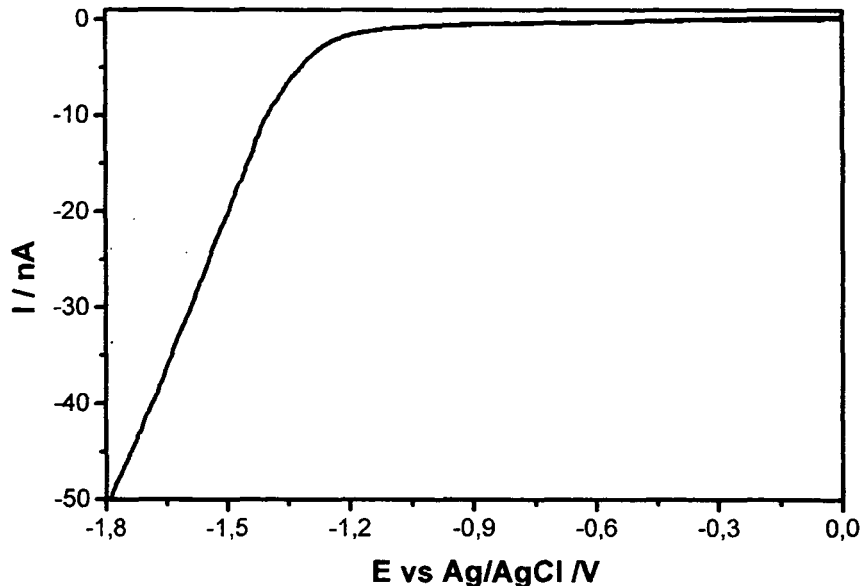


Figura 11: Voltametria de varredura linear em 10 mL de água purificada para UME de fibra de carbono com filme de mercúrio, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

Na faixa de potenciais anódicos os eletrodos de mercúrio apresentam limitações devido a oxidação deste elemento, que ocorre a aproximadamente +0,5 V, o que no caso do filme de Hg provoca sua dissolução (Galus, 1996). Este comportamento foi verificado através de uma varredura linear, em 10 mL de água purificada, numa escala de potencial de -0,6 a +1,0 V. (Figura 12).

Na Figura 12 é possível observar a formação do pico de redissolução próximo de +0,5 V. Este pico é resultado da oxidação do filme de mercúrio eletrodepositado na superfície do ultramicroeletrodo. O mesmo comportamento foi observado para o UME de fio de platina.

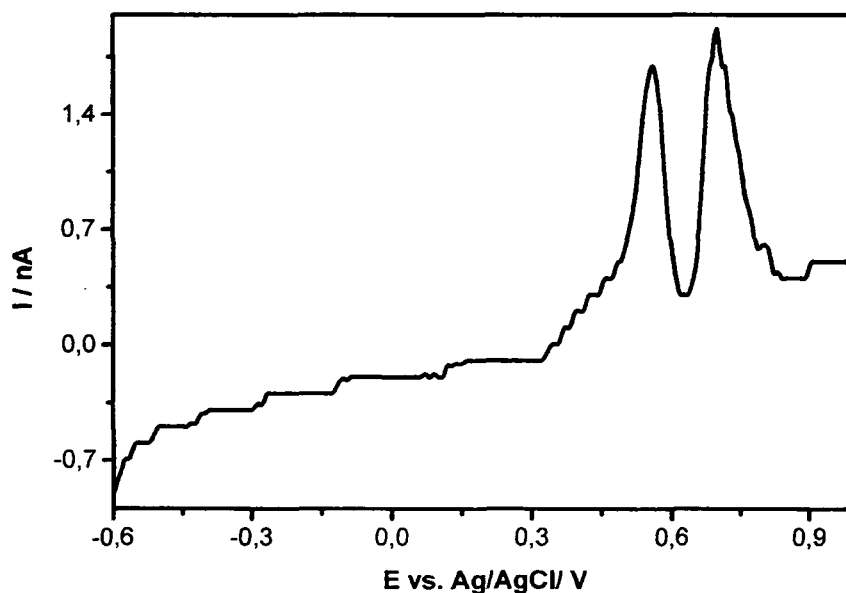


Figura 12: Voltametria de varredura linear em 10 mL de água purificada para UME de fibra de carbono com filme de mercúrio, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$

Com base nos resultados acima pode-se concluir que os UMEs com filme de mercúrio podem ser utilizados numa faixa de potencial relativamente ampla, em

meio neutro, de -1,3 V a + 0,4 V sem a interferência da sobretensão da evolução do hidrogênio e sem a ocorrência da dissolução do filme de mercúrio formado na superfície dos eletrodos.

III.4 - VOLTAMETRIAS PARA SOLUÇÕES DE COBRE

Para a construção das curvas analíticas para o Cu^{2+} utilizou-se a técnica de voltametria de redissolução anódica com varredura linear juntamente com os UMEs de fibra de C e fio de Pt recobertos com filme de Hg. Nestes experimentos o Cu^{2+} era depositado sobre o UME em um potencial inicial de -0,6 V e em seguida iniciava-se a varredura anódica com uma velocidade de $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ até um potencial final de +0,4V.

O tempo de deposição utilizado, nestes casos, depende da faixa de concentração. Na Tabela 6 estão relacionados os tempos de deposição utilizados para cada faixa de concentração estudada.

Tabela 6: Tempos de pré-concentração para cada faixa de concentração de cobre para os UMEs de fibra de C e fio de Pt recobertos com filme de Hg.

Faixa de concentração ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Tempo de deposição (s)
1,0 – 8,0	900
10 – 100	600
$1,0 \times 10^2$ – $1,0 \times 10^3$	300
$1,0 \times 10^3$ – $1,0 \times 10^4$	90

A Figura 13 mostra a resposta eletroquímica do UME de fibra de carbono para soluções contendo Cu^{2+} na faixa de concentração entre 1 e $8 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

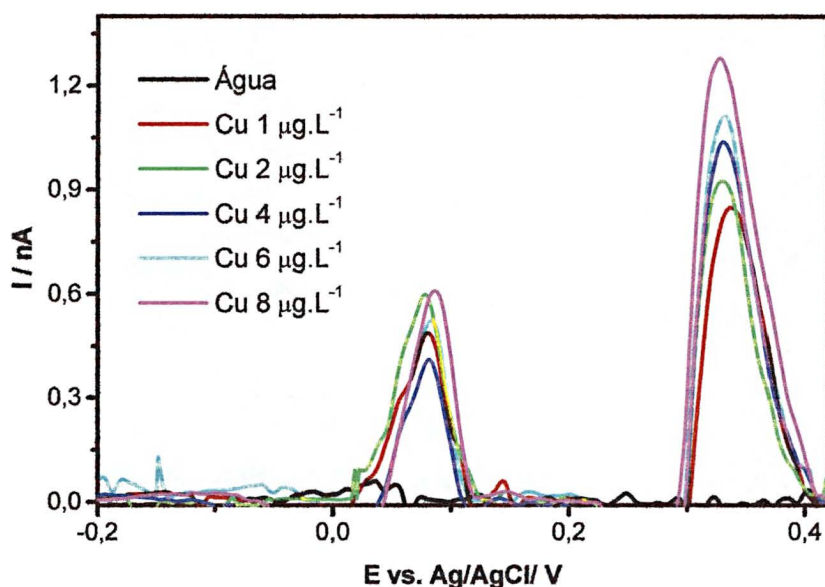


Figura 13: Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear, $t_{\text{dep.}} = 15$ min, $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. UME fibra de carbono.

Na Figura 13 pode-se observar que há o aparecimento de dois picos de redissolução para o cobre. O pico mais próximo de 0,0 V não apresenta variação de corrente proporcional à concentração do cobre. No entanto, o pico presente no potencial de +0,3 V cresce proporcionalmente ao aumento da concentração da espécie metálica.

O pico de dissolução localizado em potenciais mais positivos pode ser atribuído a dissolução de um fino filme do metal ou a um depósito não uniforme com interação Cu-Hg na superfície do eletrodo de trabalho e o pico de dissolução presente em potenciais menos positivos seria correspondente a dissolução de Cu massivo (formação de depósito de Cu com interação Cu-Cu). Para baixas concentrações a quantidade de material depositada não é suficiente para que o

pico de dissolução com interação Cu-Cu possa ser relacionado com a concentração. Baldo e colaboradores (1998) observaram comportamento semelhante, para o chumbo e o cobre, quando tempos de deposição prolongados são utilizados na etapa de pré-concentração destes metais.

Na Figura 14 está representada a curva analítica construída a partir dos dados apresentados na Figura 13.

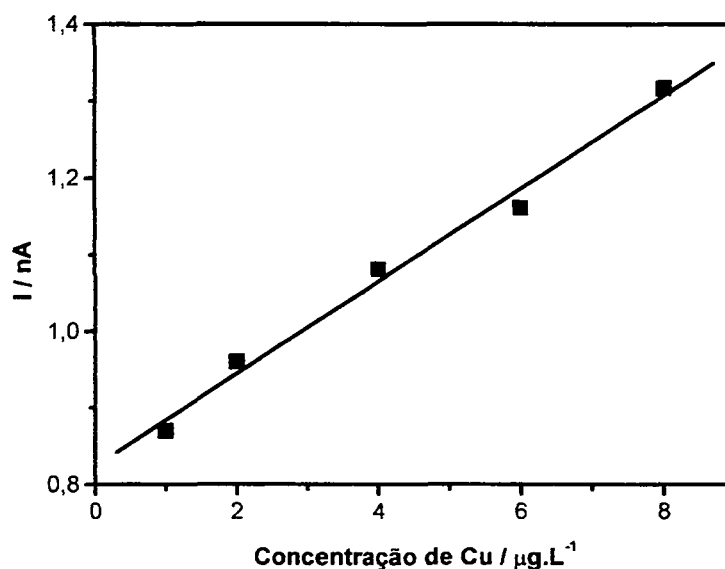


Figura 14: Curva analítica para cobre com concentração entre 1 e 8 $\mu\text{g.L}^{-1}$, $t_{\text{dep.}} = 15$ min. UME de fibra de carbono.

Nas outras faixas de concentração estudadas o pico de dissolução menos positivo, correspondente a dissolução na fase volume de Cu (interação Cu-Cu), é mais definido e sua corrente aumenta com a concentração de Cu em solução, como pode ser observado na Figura 15, para voltamogramas obtidos na faixa de concentração de 1 e 10 mg.L^{-1} de Cu^{2+} . Isto ocorre porque em concentrações maiores a quantidade do metal dissolvido com interação Cu-Hg é desprezível em

relação a quantidade de Cu redissolvida com interação Cu-Cu. Na Figura 16 apresenta-se a curva analítica construída para esta faixa de concentração de cobre, a qual também apresenta boa linearidade.

Cabe ainda ressaltar que os UMEs de platina mostraram resultados similares aos obtidos para os UMEs de fibra de carbono e na Figura 17 e 18 apresentam-se, respectivamente, a resposta eletroquímica e a curva analítica obtida com o UME de fio de platina com filme de mercúrio para soluções contendo Cu^{2+} na faixa de concentração entre 10 e 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

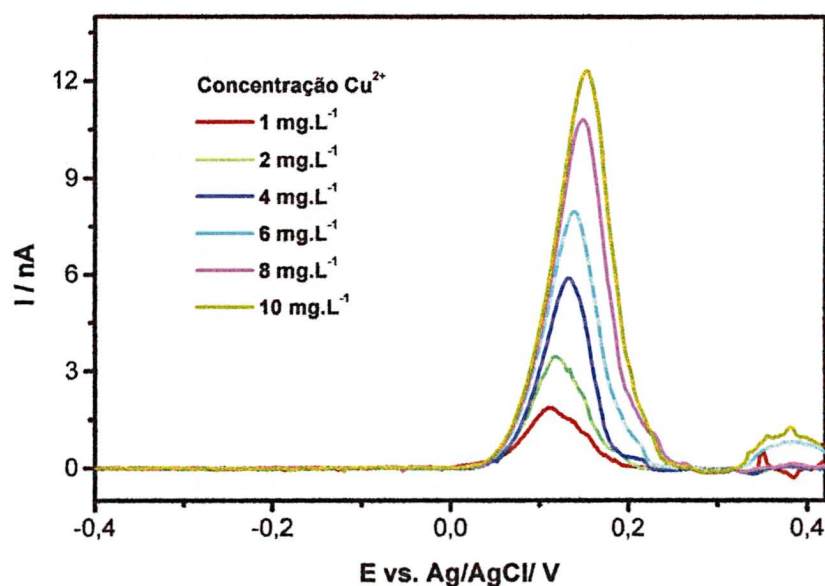


Figura 15: Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear. $t_{\text{dep.}}=90$ s. $v = 50 \text{ mV.s}^{-1}$. UME de fibra de carbono.

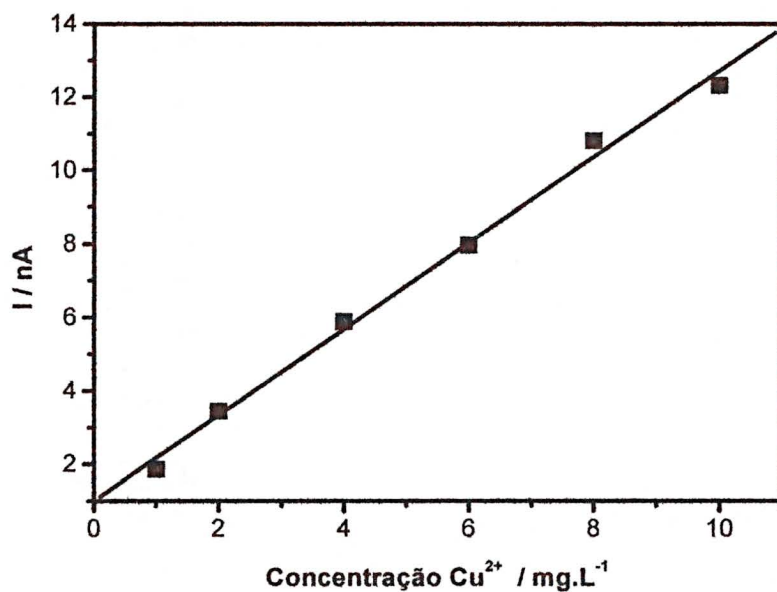


Figura 16: Curva analítica obtida para concentrações entre 1 e 10 mg.L⁻¹ de cobre. $t_{dep.} = 90$ s. $v = 50$ mV.s⁻¹. UME de fibra de carbono.

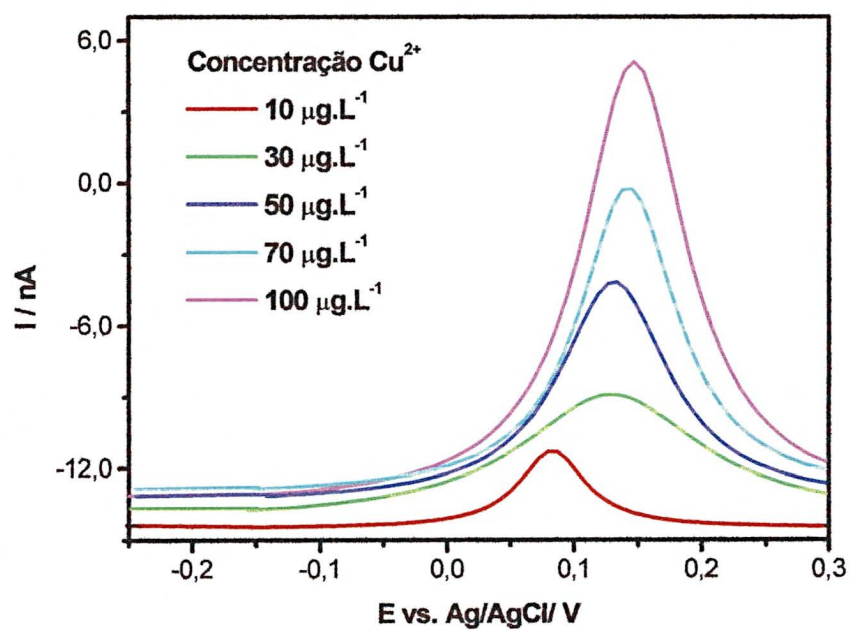


Figura 17: Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear. $v = 50$ mV.s⁻¹. $t_{dep.} = 600$ s. UME de fio de platina.

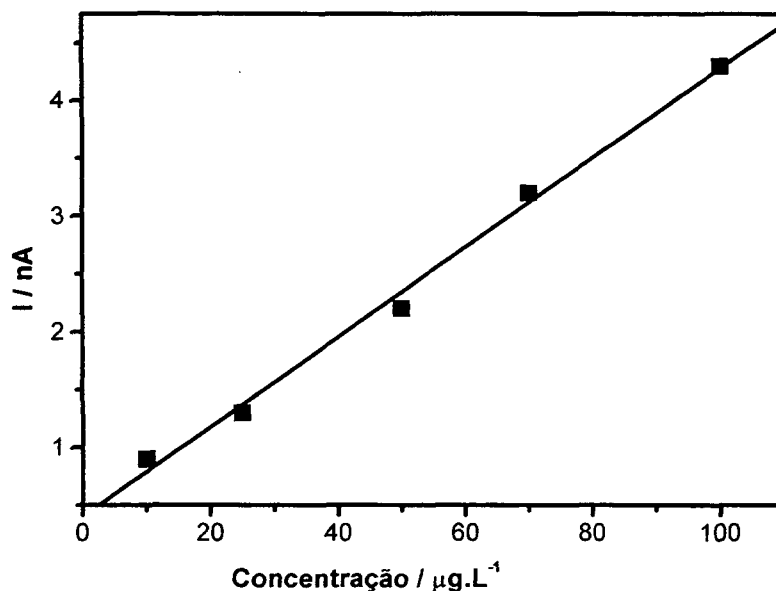


Figura 18: Curva analítica construída para concentrações de cobre entre 10 e 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. $t_{\text{dep.}} = 600$ s. $v = 50$ mV.s^{-1} . UME de fio Pt.

A Tabela 7 mostra os coeficientes de correlação obtidos através das curvas analíticas para cada faixa de concentração avaliada frente aos UME de fibra de carbono e de fio de platina.

Tabela 7: Coeficientes de correlação obtidos através das curvas analíticas para determinação de cobre em cada faixa de concentração.

Faixa de concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Coeficiente de correlação	
	UME de Fibra C	UME de Fio Pt
1,0 – 8,0	0,9836	0,98375
10 – 100	0,9731	0,99712
$1,0 \times 10^2$ – $1,0 \times 10^3$	0,9904	N.D.
$1,0 \times 10^3$ – $1,0 \times 10^4$	0,9960	N.D.

* N.D. não determinada.

A obtenção de respostas eletroquímicas em menores níveis de concentração exige um aumento no tempo de deposição para ambos os UMEs, utilizando-se a técnica de varredura linear. No entanto, a utilização de tempos de deposição muito longos, não apresentam boa eficiência na pré-concentração do metal, devido a saturação do filme de mercúrio presente no UME (Lau *et al*, 1998) e além disso tornam a análise muito demorada.

III.5 - DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA DOS METAIS Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} E Zn^{2+}

Inicialmente, foram realizados experimentos para verificar a possibilidade da determinação simultânea dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} . Na fase inicial, foram utilizadas concentrações mais elevadas das espécies metálicas para se evitar tempos de deposição excessivamente longos.

Para que os metais possam ser determinados simultaneamente, é necessário que estes apresentem picos de redissolução anódica em potenciais distintos, garantindo aspectos como separabilidade e resolvabilidade na resposta eletroquímica.

Com o objetivo de determinar os potenciais de dissolução dos metais Pb, Cd, Cu e Zn, foram realizados experimentos de voltametria de redissolução de varredura linear onde os metais foram depositados sobre o UME em um potencial de -1,2 V, durante 90 s, a partir de uma solução contendo 10 mg.L^{-1} de cada metal, separadamente.

Na Figura 19 estão apresentadas as curvas de redissolução dos metais estudados. Pode-se observar que o cobre dissolve-se em +0,1 V, o chumbo em

-0,4 V, o cádmio em -0,6 V e o zinco em -0,9 V.

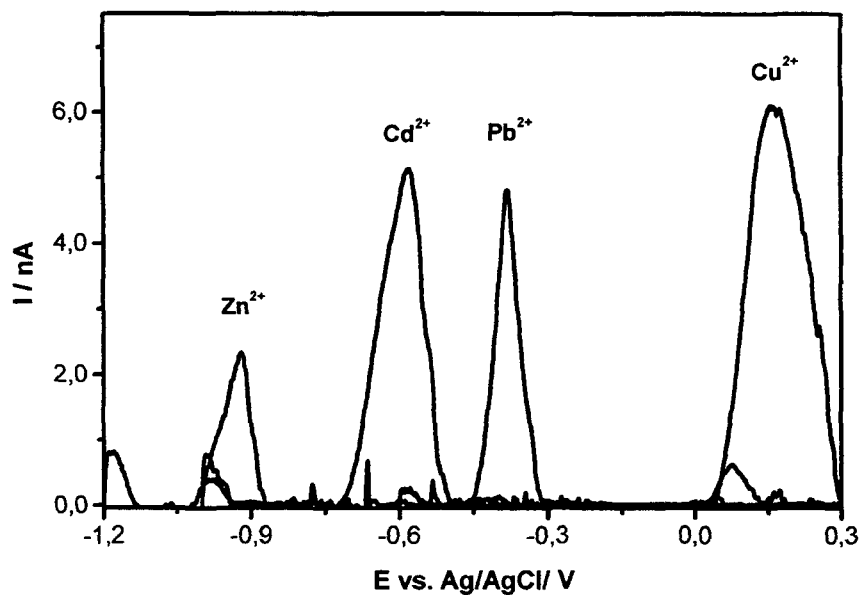


Figura 19: Voltamogramas de redissolução anódica para as espécies Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} , separadamente. $t_{\text{dep}} = 90$ s. $E_{\text{dep.}} = -1,2$ V. $v = 50$ $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentração de cada metal 10 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. UME de fibra de C.

Uma vez que os quatro metais estudados apresentam picos de redissolução em potenciais bastante distintos, a resposta do UME de fibra de carbono frente aos metais foi avaliada realizando-se uma determinação simultânea dos mesmos. Os resultados deste experimento são mostrados na Figura 20.

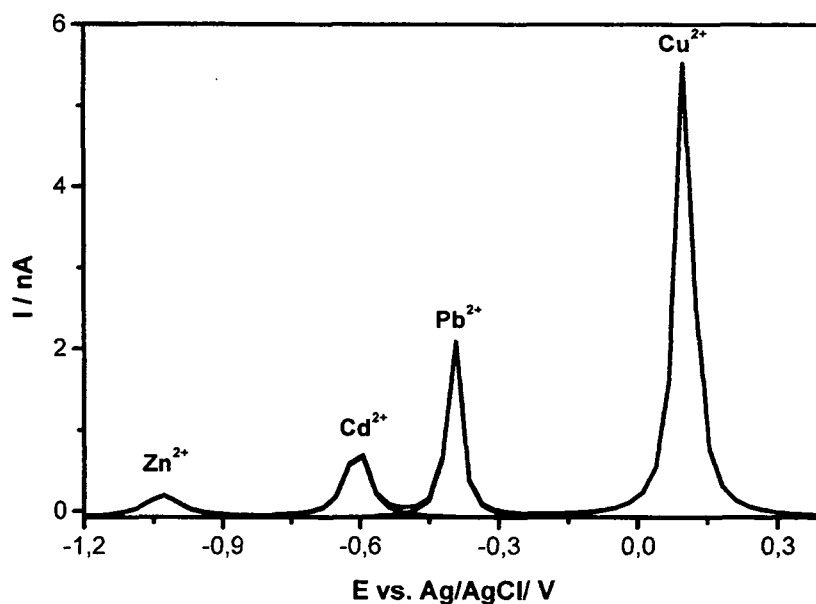


Figura 20: Voltamogramas de redissolução anódica para os metais: Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} e Zn^{2+} simultaneamente. $t_{\text{dep}} = 90$ s. $E_{\text{dep}} = -1,2$ V. $v = 50\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Concentração de cada metal $10\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$. UME de fibra de C.

Através da Figura 20 é possível observar um comportamento bastante distinto dos sistemas em estudo. Embora na determinação simultânea não seja observada uma variação drástica nos potenciais de redissolução de cada metal, observa-se uma variação bastante significativa na intensidade dos picos de redissolução dos metais chumbo, cádmio e zinco. É possível notar que ocorre uma diminuição significativa na intensidade dos sinais referentes à redissolução do chumbo ($-0,4$ V) e do cádmio ($-0,6$ V). Ao mesmo tempo, observa-se uma supressão quase que completa do sinal que seria característico da redissolução do zinco, que ocorre em cerca de $-1,0$ V.

Este comportamento tem sido atribuído, freqüentemente, a possível formação de complexos intermetálicos envolvendo Cu-Zn e Cu-Cd, que se

depositam na superfície do eletrodo de trabalho (Wang, 1996). Uma estratégia para se minimizar este problema consiste em realizar a etapa de pré-concentração dos metais sob diferentes potenciais (Daniele *et al*, 1989). Ou seja, realizar a deposição do cobre em um potencial mais anódico, que favoreça apenas a eletrodeposição deste metal, evitando-se desta maneira a formação da espécie intermetálica (Cu-Cd).

Com o intuito de utilizar a metodologia em desenvolvimento na determinação de metais em amostras reais, foram realizados experimentos no sentido de verificar se o comportamento do sistema seria mantido inalterado em soluções contendo baixas concentrações dos metais. Desta forma, utilizando-se voltametria de redissolução anódica de onda quadrada estudou-se a resposta simultânea gerada pela redissolução dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} em três faixas de concentração: de 1 a 10, de 10 a 100 e entre 100 e 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$. É importante salientar que o zinco foi excluído do experimento por ser o metal mais difícil de ser determinado, nestas condições (Sanna *et al*, 2000).

A literatura evidencia que a presença do cobre, mesmo em baixas concentrações, pode resultar em grandes dificuldades na determinação de zinco. O efeito de interferência foi observado em soluções com razão molar zinco:cobre iguais a 1:0,04 (Lau e Cheng, 1998).

Outro aspecto é que a formação da espécie Cu-Zn ocorre com maior facilidade que a espécie Cu-Cd. Sanna e colaboradores (2000) adicionam Ga^{3+} para determinar o zinco na presença de cobre. O Ga^{3+} forma com o cobre uma espécie intermetálica mais estável, então o zinco pode ser determinado sem

interferência. Nestas condições, entretanto, torna-se necessária a realização de múltiplas varreduras, descaracterizando assim a determinação simultânea dos metais.

Para se evitar que pudesse ocorrer a formação da espécie metálica Cd-Cu, realizou-se a pré-concentração dos metais em dois potenciais distintos, -0,3 V e -1,0 V. Novamente, o tempo de pré-concentração utilizado variou conforme a faixa de concentração estudada. A Tabela 8 mostra os tempos de deposição utilizados em cada potencial para as três faixas de concentração avaliadas.

Tabela 8: Tempos de deposição para cada potencial utilizado na determinação de Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+}

Faixa de concentração dos metais ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Tempo de deposição (minutos)	
	-0,3 V	-1,0 V
1 a 10	5	10
10 a 100	3	6
100 a 1000	1,5	3

Os potenciais e os tempos de deposição foram assim estabelecidos para minimizar o efeito da formação de complexos intermetálicos na etapa de eletrodeposição. Então, escolheu-se um potencial mais anódico, -0,3 V, no qual apenas o cobre pudesse ser pré-concentrado. No outro potencial escolhido, -1,0 V, há a deposição dos outros metais. Porém um maior tempo de pré-concentração foi necessário no potencial de -1,0 V, para garantir maior eficiência na deposição dos metais, já que neste potencial estão sendo depositados os metais chumbo e cádmio.

A Figura 21, apresenta voltamogramas referentes à determinação simultânea dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} , na faixa de concentração variando entre 1 e $10 \mu\text{g.L}^{-1}$.

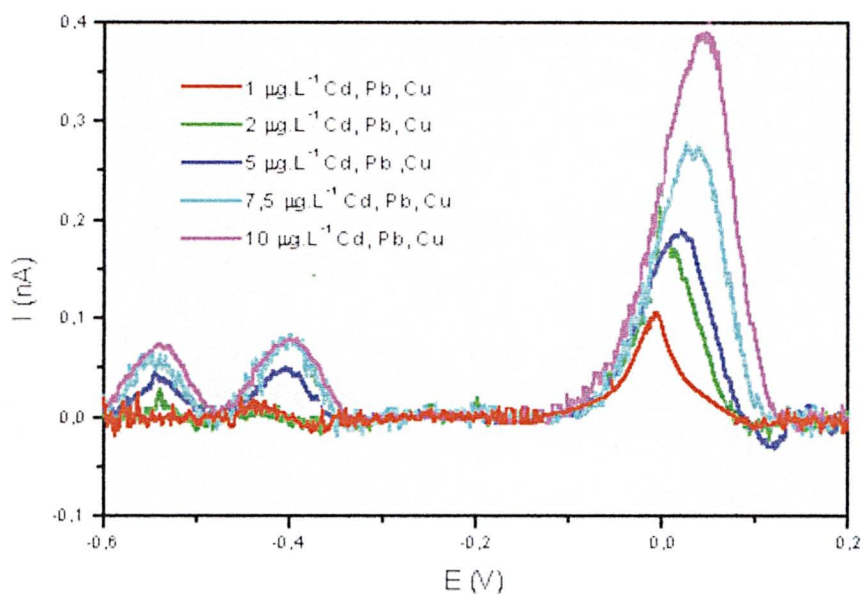


Figura 21: Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada para diferentes concentrações dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} . $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 5 min. e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 10 min. UME fibra de carbono.

A Figura 21 mostra, mais uma vez, que o sistema apresenta resolvabilidade satisfatória, uma vez que os picos de redissolução dos metais estudados encontram-se em potenciais distintos. Uma característica deste sistema, entretanto, é que a relação sinal/ruído começa a ser desfavorável, nas condições experimentais avaliadas, mesmo com o emprego da gaiola faradaica. Este comportamento pode ser justificado pela ordem de grandeza da corrente medida (nA).

Uma maneira de se contornar problema referente a relação sinal/ruído consiste no aumento do tempo de pré-concentração, ou seja, de deposição dos metais na superfície do eletrodo de trabalho, o que deve resultar em um aumento da corrente gerada. Como já foi mencionado anteriormente, todavia, esta estratégia resulta em uma diminuição na velocidade analítica do método. Outra abordagem consiste na utilização de um eletrólito de suporte, que deve resultar em um aumento da condutividade do meio, favorecendo a relação sinal/ruído. Entretanto, esta opção também pode acarretar em conseqüências não desejáveis, especialmente quando as análises envolvem estudos de especiação química de metais.

A outra faixa de concentração dos metais empregada, 10 a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, apresentou comportamento semelhante ao apresentado para concentrações menores, como pode ser observado na Figura 22. No entanto, nesta faixa de concentração a intensidade de corrente é maior e por este motivo a medida dos sinais de corrente relativos à redissolução do cádmio e do chumbo são mais facilmente obtidas.

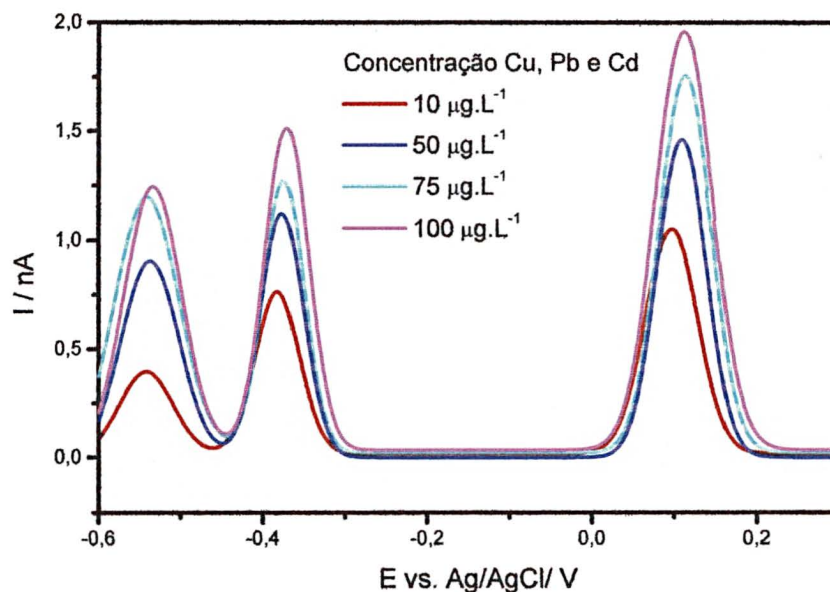


Figura 22: Voltamogramas de redissolução anódica de onda quadrada para diferentes concentrações dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} . $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 3 min. e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 7 min. UME fibra de Carbono.

As curvas analíticas construídas através das medidas de voltametria de redissolução anódica para determinação simultânea dos três metais são mostradas na Figura 23, nas três faixas de concentração.

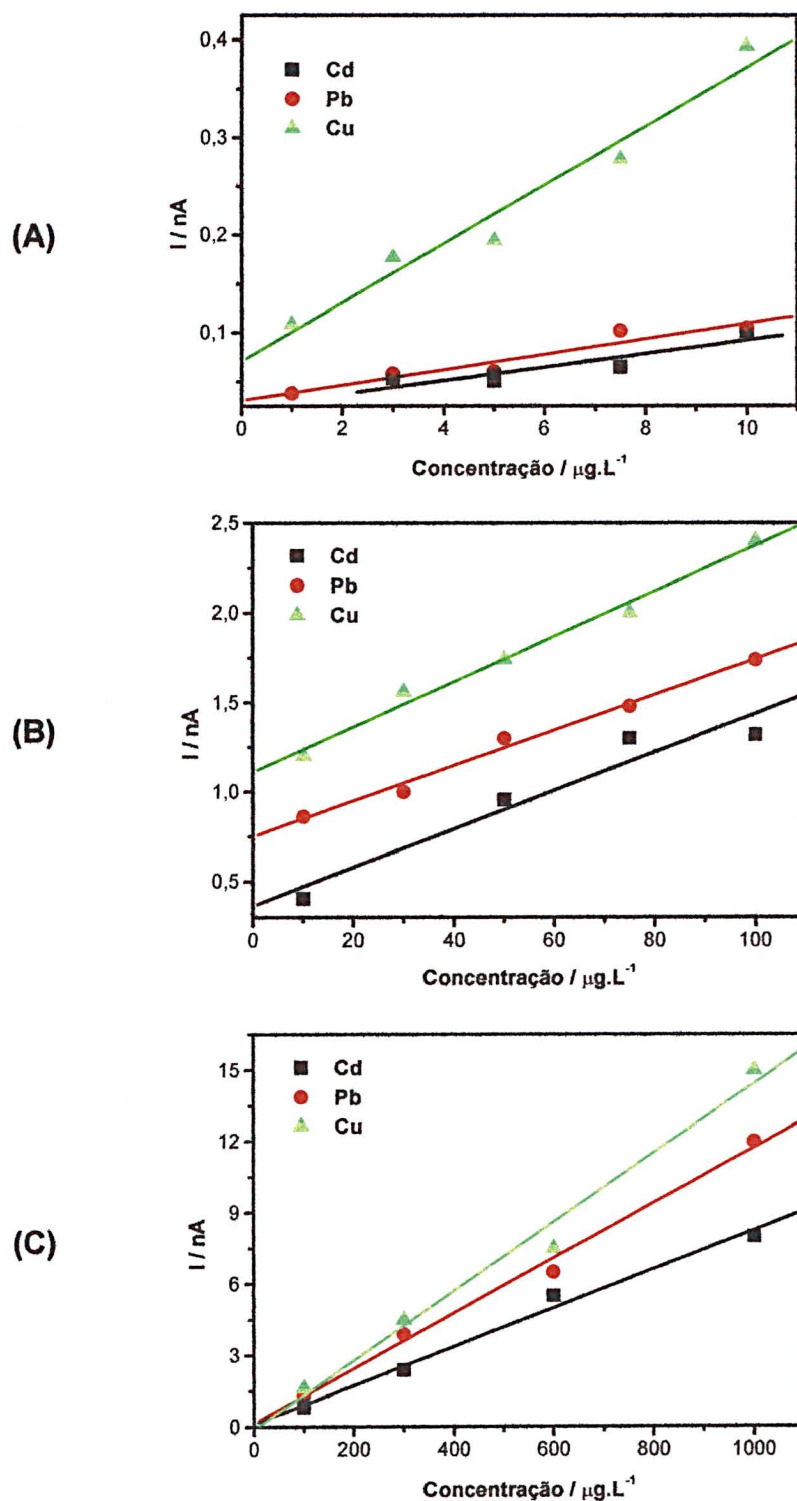


Figura 23: Curvas analíticas obtidas para os metais: Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} . (A) $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 5 min. e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 10 min. (B) $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 3 min. e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 7 min. (C) $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 90 s e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 3 min. UME de fibra C.

As curvas analíticas apresentadas na Figura 23 (A) mostram que a curva referente ao cobre apresenta maior sensibilidade, quando comparada com os outros dois metais determinados. O cádmio não apresentou formação de pico de redissolução para $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Portanto, nas condições experimentais utilizadas o cádmio possui detecção diferente do chumbo e do cobre. Porém, estas curvas mostraram-se lineares. A baixa corrente quantificada justifica os desvios de linearidade obtidos nesta faixa de concentração.

Nas faixas de concentração mais elevadas, apresentadas nas Figuras 23 (B) e (C), percebe-se um aumento na sensibilidade do sistema para os metais chumbo e cádmio. Além disso, observa-se igualmente que o sistema apresenta uma boa linearidade em todos os casos. Todos estes aspectos permitem afirmar que os metais cobre, chumbo e cádmio podem ser determinados simultaneamente em uma ampla faixa de concentração utilizando-se ultramicroeletrodo de fibra de carbono com filme de mercúrio, através da técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada.

Estudos de determinação simultânea dos metais também foram realizados com ultramicroeletrodos de platina. No entanto, para estes utilizou-se a técnica de voltametria de redissolução anódica de varredura linear. Os UMEs de platina apresentam área maior que os UMEs de fibra de carbono e, portanto, geram correntes com maior intensidade. Desta forma, torna-se desnecessária a utilização de técnicas mais sensíveis como a voltametria de onda quadrada.

Como a técnica de varredura linear apresenta menor sensibilidade, foi necessária a utilização de maiores tempos de deposição. Além disso, com a

utilização desta técnica não foi possível a determinação simultânea dos três metais. O sinal da redissolução do cádmio apareceu apenas com forma de ombro, o que impossibilitou a sua quantificação nas faixas de concentração avaliadas. Devido a estas dificuldades, foram avaliadas duas faixas de concentração. Para a faixa de 10 a 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$, foram usados tempos de deposição de 5 minutos no potencial -0,3 V e 10 minutos em -1,0 V. A faixa de concentração de 100 a 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$ necessitou de tempos de deposição de 3 minutos em -0,3 V e 7 minutos em -1,0 V.

As Figuras 24 e 25 apresentam os voltamogramas obtidos para as duas faixas de concentração avaliadas.

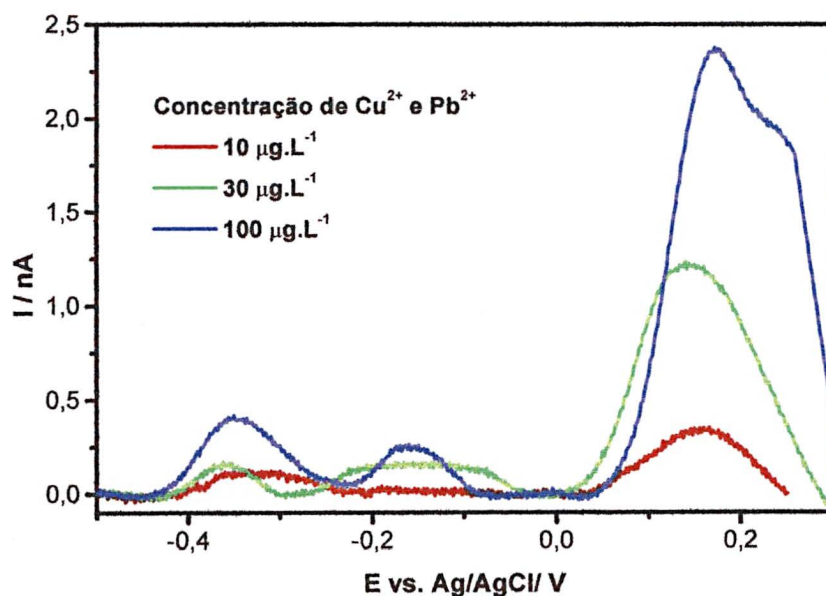


Figura 24: Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear para diferentes concentrações dos metais Cu^{2+} e Pb^{2+} . $E_{D1} = -0,3$ V por 5 min. e $E_{D2} = -1,0$ V por 10 min. UME fio de platina.

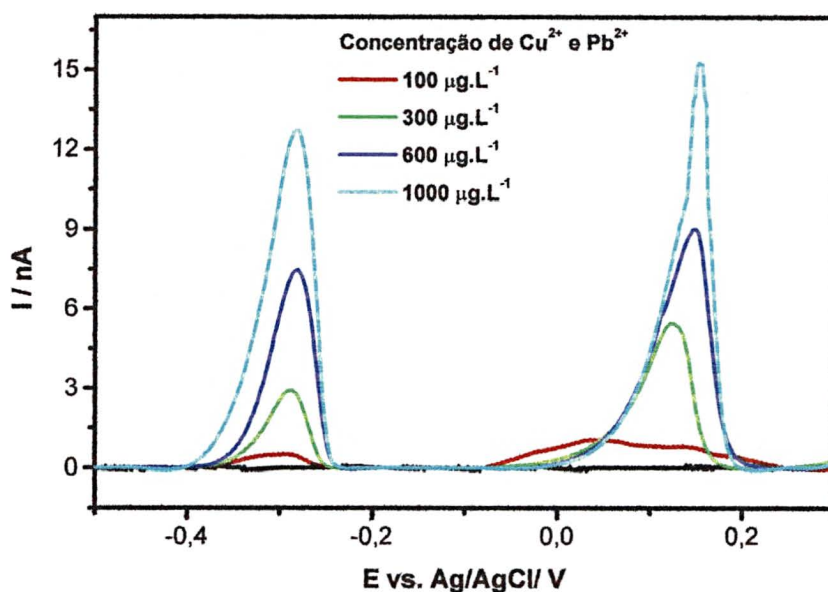


Figura 25: Voltamogramas de redissolução anódica de varredura linear para diferentes concentrações dos metais Cu²⁺ e Pb²⁺. E_{D1}= -0,3 V por 3 min. e E_{D2}= -1,0 V por 7 min. UME fio de platina.

Na Figura 24, pode-se perceber o aparecimento de um pico em -0,15 V. Este pico se deve, provavelmente, a dissolução de alguma espécie contaminante no meio, porém este não interferiu no estudo da determinação simultânea.

Em ambos os casos verifica-se que tanto o chumbo quanto o cobre podem ser determinados simultaneamente, mesmo com a utilização da técnica de varredura linear. As curvas analíticas obtidas, para as duas faixas de concentração avaliadas são mostradas na Figura 26.

A observação destas figuras revela que mesmo utilizando UME Pt em técnicas de varredura linear, pode-se fazer determinação simultânea de chumbo e

cobre, já que as curvas analíticas obtidas para as duas faixas de concentração avaliadas apresentaram-se lineares.

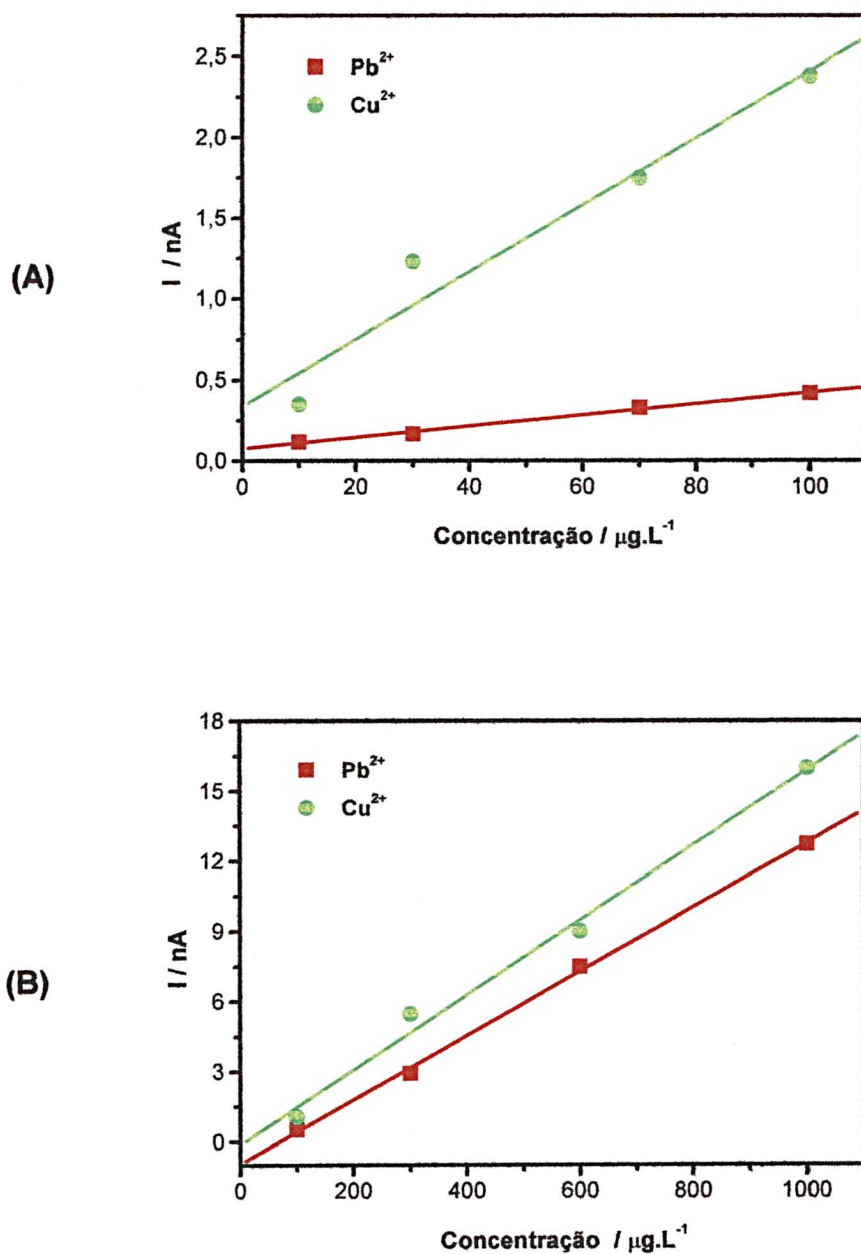


Figura 26: Curvas analíticas obtidas para os metais Cu^{2+} e Pb^{2+} . (A) $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 5 min. e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 10 min. (B) $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$ por 3 min. e $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ por 7 min. UME fio de platina.

Observando a Figura 26, pode-se notar que há um aumento significativo na sensibilidade para a determinação de chumbo. Na faixa de concentração menor a curva analítica referente ao chumbo apresenta uma inclinação pequena em relação a curva obtida para concentrações maiores. No entanto, as curvas para determinação de cobre mantêm-se com inclinação semelhante em ambas as faixas de concentração. Isto ocorre, devido as diferentes intensidade de corrente obtidas para cada metal em cada faixa de concentração.

III. 6 - PRESENÇA DE INTERFERENTES

A presença de alguns ânions modifica o comportamento eletroquímico de metais nas técnicas voltamétricas. Isto ocorre tanto pela formação de filmes na superfície do eletrodo como pela formação de sais que podem ocasionar a solubilização do filme de mercúrio (Baldo *et al*, 1997). Esta questão foi avaliada pela adição de ânions tais como nitrato, sulfato e cloreto às soluções analisadas.

Neste estudo, a concentração dos ânions adicionados à solução de cobre, chumbo e cádmio variou entre 1 e 10 mg.L⁻¹. Com o intuito de avaliar o comportamento destes interferentes com a mudança do pH do meio, às soluções contendo os ânions foram adicionadas soluções de ácidos dos respectivos ânions até que um pH de cerca de 2,0 fosse alcançado.

Nas Figuras 27, 28 e 29 são apresentadas as curvas de voltametria de redissolução de varredura linear para redissolução dos metais em água pura e na presença de sulfato, cloreto e nitrato, respectivamente. Os resultados contidos

nestas figuras são referentes a experimentos realizados com o UME de fio de platina com superfície modificada por mercúrio.

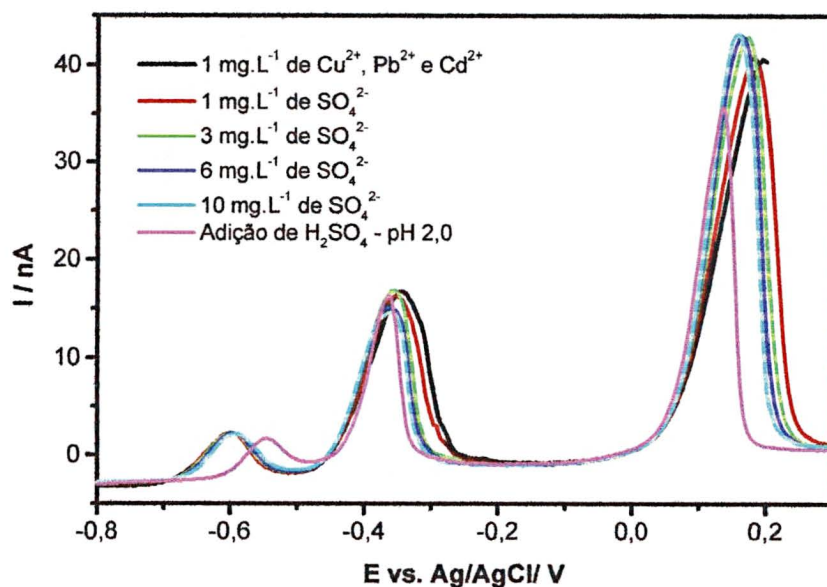


Figura 27: Estudo da presença de sulfato em meio contendo 1 mg.L^{-1} de cobre, chumbo e cádmio simultaneamente. UME fio de platina. Deposição: 2 min. em $-0,4 \text{ V}$ e 3 min. em $-1,0 \text{ V}$.

Através da Figura 27 pode-se observar que a adição de sulfato modifica o comportamento eletroquímico dos metais cobre, chumbo e cádmio. A adição de $1,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de SO_4^{2-} altera o potencial de redissolução do cobre e do chumbo, porém não apresenta influência significativa na intensidade de corrente gerada para cada metal. No entanto, a adição de $3,0 \text{ mg.L}^{-1}$ de sulfato aumenta a intensidade de corrente gerada pela redissolução do cobre e não interfere significativamente no comportamento referente aos outros dois metais. Adições subsequentes de sulfato fazem com que o mesmo comportamento continue a ser

observado. No entanto, a alteração do pH da solução faz com que ocorra uma diminuição na intensidade de corrente gerada, para níveis menores que aqueles observados em meio sem a adição de sulfato.

O comportamento do sistema, na presença de sulfato, sofre alteração provavelmente porque este ânion atua como eletrólito de suporte, promovendo assim um aumento na condutividade do meio. Desta forma, há o aumento significativo da intensidade de corrente gerada pela redissolução dos metais quando o sulfato está presente em uma faixa de concentração que varia entre 3,0 e 10 mg.L⁻¹. Em pH ácido, entretanto, deve estar sendo favorecida a precipitação do sal Hg₂SO₄, formado pela interação do sulfato com o mercúrio presente na superfície do eletrodo de trabalho. Este sal apresenta um produto de solubilidade com pK_{sp} 6,2, o qual o caracteriza como um sal fracamente solúvel. Sua precipitação na superfície do eletrodo provoca uma redução da área livre do UME, devido, aparentemente, à saturação do eletrodo pela presença do sal Hg₂SO₄ (Baldo *et al*, 1997).

A adição de cloreto resulta em comportamento semelhante, do ponto de vista qualitativo, aquele observado pela adição de sulfato, como mostra a Figura 28. Porém, os níveis de corrente referentes a redissolução do cádmio apresentam uma redução bastante significativa, com a adição do cloreto. Outro aspecto igualmente observado é que a adição de cloreto não provoca um aumento substancial de corrente para a redissolução do cobre. No entanto, a alteração do pH do meio provoca diminuição da corrente gerada pelos metais.

Uma possível explicação para estes fenômenos tem como base as mesmas considerações feitas para o comportamento eletroquímico do sistema frente a

adição de sulfato. Ou seja, em pH neutro o cloreto atua como eletrólito de suporte e em pH ácido é favorecida a precipitação do sal Hg_2Cl_2 na superfície do UME. Este sal apresenta produto de solubilidade igual a $\text{p}K_{\text{sp}} = 17,9$ (Baldo *et al*, 1997).

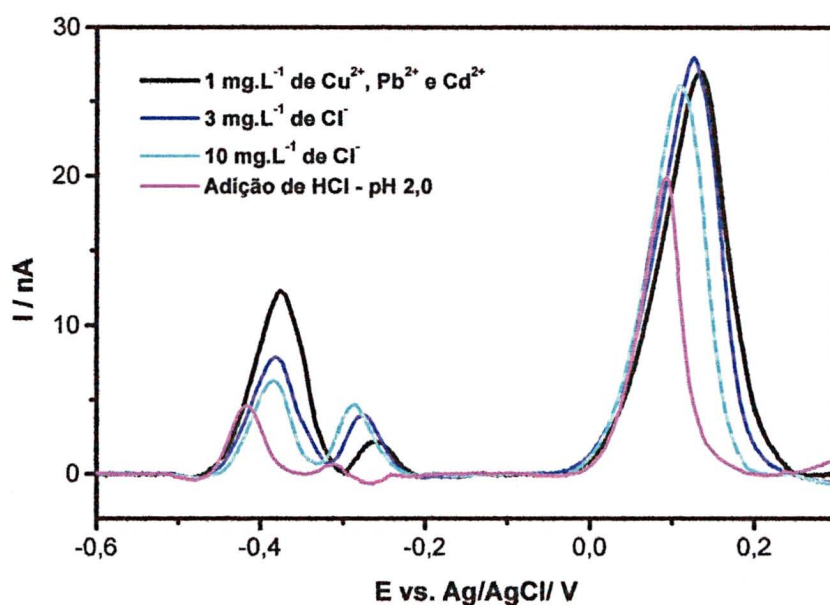


Figura 28: Estudo da presença de cloreto em meio contendo 1 mg.L^{-1} de cobre, cádmio e chumbo. UME fio de platina. Deposição 2 min. em $-0,4 \text{ V}$ e 3 min. em $-1,0 \text{ V}$.

Quando o íon nitrato é adicionado à solução de análise, um comportamento eletroquímico bastante diferenciado é observado. A presença de nitrato faz com que a corrente resultante da redissolução dos metais sofra uma sensível redução. Além isto, o aumento crescente da concentração de nitrato provoca uma redução cada vez mais acentuada das intensidades de corrente geradas pela redissolução dos metais estudados. A mudança de pH para 2,0 faz com que o pico de redissolução do cobre apresente um aumento bastante significativo o qual torna-

se superior ao pico de redissolução quando o meio contém apenas os metais dissolvidos em água ultrapura.

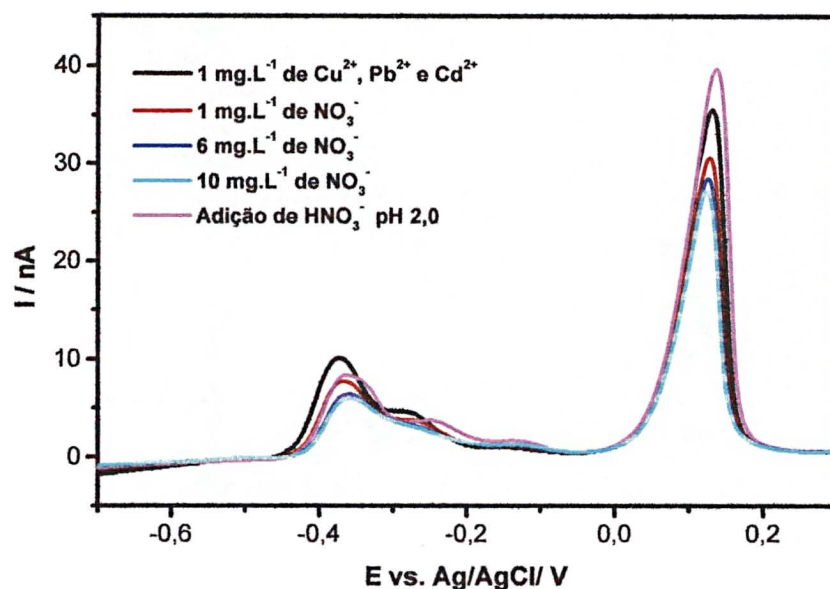


Figura 29: Estudo da presença de nitrato em meio contendo 1 mg.L⁻¹ de cobre, cádmio e chumbo. UME fio de platina. Deposição 2 min. em -0,4 V e 3 min. em -1,0V.

Uma possível explicação para este comportamento seria que em meio neutro o íon nitrato forma um sal solúvel com o mercúrio presente na superfície do UME, por exemplo o nitrato de mercúrio, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Desta forma, há a solubilização do filme de mercúrio do UME o que resulta em redução da área do eletrodo de filme de mercúrio. Como consequência ocorre a diminuição da intensidade dos picos de redissolução dos metais analisados. Porém, em meio ácido, o íon nitrato tem maior atuação como eletrólito de suporte que em meio neutro. Isto faz com que a condutividade do meio seja ampliada e desta forma

haja um aumento bastante significativo do sinal analítico, mesmo com a área do UME de filme de mercúrio reduzida.

O comportamento observado pela presença dos ânions sulfato, cloreto e nitrato em UME de fibra de carbono recoberto com filme de mercúrio foi semelhante ao descrito para o UME de fio de platina com filme de mercúrio.

Estudos foram realizados no sentido de verificar a possibilidade de determinação dos metais em diferentes meios. Os eletrólitos de suporte avaliados foram o sulfato e o cloreto em meio neutro, uma vez que os experimentos anteriores mostraram que há um aumento da intensidade de corrente em soluções contendo a presença destes ânions.

Para confirmar estes dados, foram realizadas curvas analíticas para os metais Cu, Pb e Cd simultaneamente, em dois meios, um contendo Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e outro KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, com a utilização do UME de fibra de carbono recoberto com filme de mercúrio.

Para este estudo, utilizou-se a técnica de voltametria de redissolução anódica de onda quadrada e três potenciais de deposição diferentes, $-0,3$, $-1,0$ e $-1,2 \text{ V}$, com um tempo de 30 segundos para cada potencial, para reduzir a interferência durante a etapa de pré-concentração destes metais.

Na Figura 30 são apresentadas as curvas de calibração obtidas em meio de Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . E a Figura 31 mostra as curvas analíticas para os metais obtidas em meio de KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

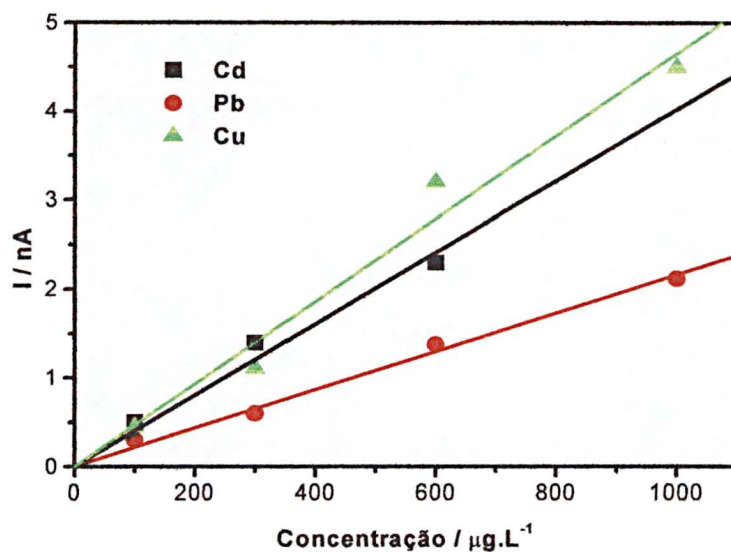


Figura 30: Curvas analíticas para o Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Eletrólito de suporte: Na_2SO_4 $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. UME de fibra de C. $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$, $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ e $E_{D2} = -1,2 \text{ V}$ por 30 s em cada potencial.

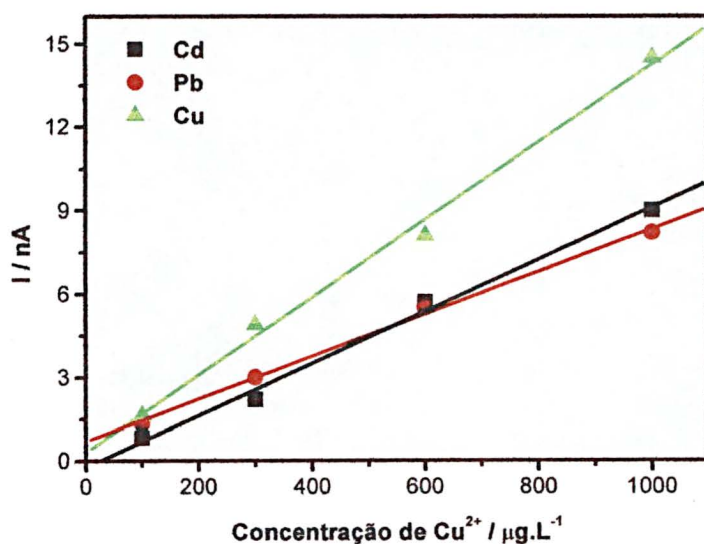


Figura 31: Curvas analíticas para os metais Cd^{2+} , Pb^{2+} e Cu^{2+} . Eletrólito de suporte: KCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. UME de fibra de C. $E_{D1} = -0,3 \text{ V}$, $E_{D2} = -1,0 \text{ V}$ e $E_{D2} = -1,2 \text{ V}$ por 30 s em cada potencial.

A Figura 30 permite observar uma melhor resposta do sistema quando comparado com aquele sem a presença de eletrólito de suporte (Figura 23 C). Em meio ausente de eletrólito de suporte foi necessária a utilização de 90 e 180 s de deposição. No entanto em meio de sulfato o tempo de deposição pode ser reduzido para um terço do tempo utilizado em meio contendo água ultrapura. Porém, mesmo com um menor tempo de deposição houve a manutenção da linearidade e sensibilidade das curvas obtidas.

A Figura 31 mostra que o comportamento apresentado utilizando-se cloreto como eletrólito de suporte é semelhante ao em meio de sulfato.

Os resultados apresentados mostram que uma boa linearidade é mantida entre a concentração dos metais e a corrente gerada por sua redissolução em meios contendo sulfato ou cloreto. Desta forma, pode-se atribuir que os UMEs recobertos com filme de mercúrio apresentam a possibilidade de serem utilizados na determinação de metais em amostras reais que contenham a presença destes ânions.

III.7 – AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA APLICAÇÃO EM AMOSTRAS REAIS

Depois de verificada a possibilidade da utilização dos ultramicroeletrodos com filme de mercúrio na determinação de metais em soluções contendo os ânions sulfato, cloreto e nitrato, foi avaliada a aplicação dos UMEs na análise de amostras de água de torneira.

As amostras coletadas foram preservadas através da adição de ácido nítrico 65% até pH 2,0. Este ácido foi escolhido porque nos estudos realizados com os ânions, o nitrato (em meio ácido) foi o que favoreceu o aumento da intensidade da corrente gerada pela redissolução dos metais.

Inicialmente, três amostras de água de torneira foram coletas conforme descrito no Capítulo II. Estas amostras foram submetidas à determinação das concentrações de cobre total por duas técnicas, a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, empregando-se o UME de fibra de carbono com filme de mercúrio e voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, com eletrodo de gota estática de mercúrio. A quantificação de cobre foi realizada empregando-se o método da adição de padrão.

A Figura 32 mostra uma curva analítica típica obtida para a adição de cobre a uma das amostras de água da rede de abastecimento público, com o uso do UME de fibra de carbono recoberto com filme de mercúrio.

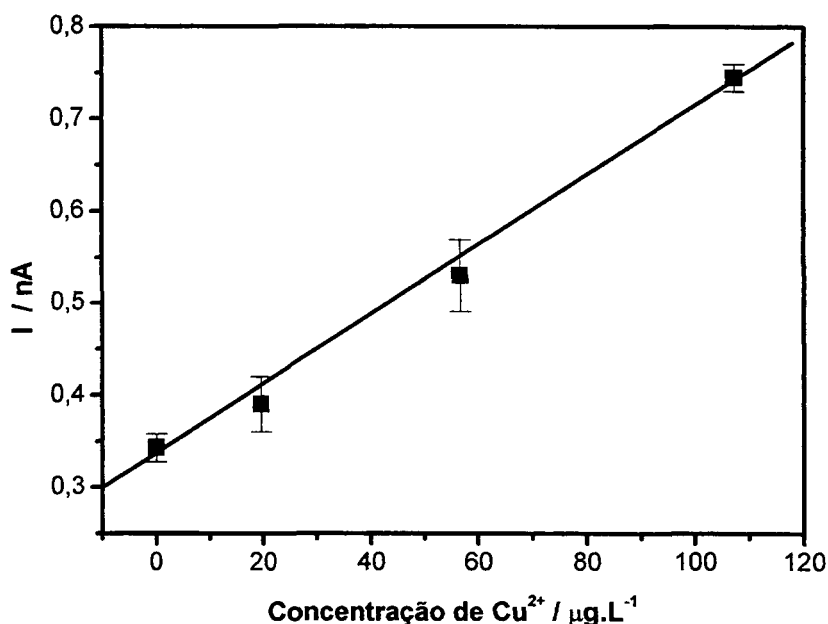


Figura 32: Curva analítica típica obtida na determinação de cobre total em amostra de água de torneira, através da utilização da VRAOQ com UME de fibra de carbono.

As demais amostras analisadas apresentam comportamento semelhante ao mostrado na Figura 32. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos através das análises realizadas para as três amostras coletadas.

Tabela 9: Resultados relativos à concentração de cobre nas amostras de água de torneira, com o uso do UME de fibra de carbono e eletrodo de gota estática de mercúrio (SMDE).

Amostra	Volume escoado (L)	Concentração de Cu ²⁺ (µg.L ⁻¹)		Erro relativo (%)
		UME de C*	SMDE**	
1	0,2	89,2	82,3	+8,4
2	3,0	22,6	32,0	-34
3	10	7,37	6,97	+5,7

*tempo de deposição de 5min.

**tempo de deposição de 2 min.

Os resultados apresentados na Tabela 9 permitem observar que as concentrações de cobre determinadas tanto pelo uso do UME de fibra de carbono quanto pelo eletrodo de gota estática de mercúrio variam de forma bastante semelhante. Em ambos os casos ocorre uma redução da concentração de cobre conforme se aumenta o volume de água escoado pela torneira, após a mesma ter permanecido fechada por cerca de 60 horas. A elevada concentração de cobre obtida para a amostra 1 revela que a permanência da água na tubulação permite a lixiviação do cobre, provavelmente devido à corrosão, de acordo com o descrito por Jardim e Rohwedder (1986). Estes autores utilizaram um método de determinação de cobre baseado na oxidação catalítica da hidroxilamina, pelo metal, em amostras de água proveniente da rede de abastecimento público da cidade de Campinas (SP), coletadas após as torneiras terem permanecido fechadas por um período 40 horas. Os resultados obtidos por estes autores são semelhantes ao encontrados neste trabalho. Nos dois casos, após o escoamento de cerca de 10 litros da amostra de água de torneira, os valores de concentração de “cobre residual” mantiveram-se em níveis aproximados de 10% daqueles observados para a primeira alíquota coletada.

Os dados contidos na Tabela 9 evidenciam, igualmente, que os resultados obtidos para duas amostras (1 e 3) apresentaram um erro relativo inferior a 10% quando se compara as duas técnicas voltamétricas utilizadas. Para a amostra 2, no entanto, o erro relativo foi de 34%. Este resultado pode ser atribuído a uma possível contaminação da amostra durante as etapas de manuseio ou armazenamento da mesma. Esta consideração tem validade se o resultados obtidos através do uso do SMDE forem efetivamente tomados como verdadeiros.

Em última instância, os resultados obtidos demonstram que os UMEs de fibra de carbono recobertos com filme de mercúrio podem ser utilizados para determinar cobre em amostras de água de torneira com concentrações da ordem de microgramas por litro.

Uma outra amostra, denominada amostra 4, foi coletada após a torneira ter permanecido fechada por 60 horas, sendo esta a primeira alíquota (200 mL). Esta amostra foi submetida à análise para determinação de cádmio, chumbo e de cobre totais. Empregou-se a voltametria de redissolução anódica de onda quadrada, quando a análise foi realizada com o UME de fibra de carbono com filme de mercúrio e utilizou-se a voltametria de redissolução anódica com varredura linear quando o UME de fio de platina, também recoberto com filme de mercúrio, foi empregado. Os resultados obtidos através do uso das técnicas voltamétricas foram comparados com aqueles obtidos pela técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (EAAFG). Para esta amostra, foram tomadas as mesmas precauções quanto a coleta e preservação descritas para aquelas amostras coletadas anteriormente.

As análises envolvendo a técnica de espectrometria de absorção atômica foram gentilmente realizadas no Centro de Tecnologia em Saneamento e Meio Ambiente (CETSAM), no SENAI, em Curitiba, PR.

A Figura 33 mostra os voltamogramas obtidos, assim como as curvas analíticas obtidas com o uso do UME de fibra de carbono para a determinação de chumbo e cobre totais na amostra 4. É importante mencionar que não foi possível determinar cádmio nesta amostra, uma vez que este metal, se presente na amostra, encontra-se em níveis de concentração abaixo dos limites de detecção

obtidos pelo uso dos UMEs de fibra de carbono ($3,0 \mu\text{g.L}^{-1}$) e fio de platina ($70 \mu\text{g.L}^{-1}$).

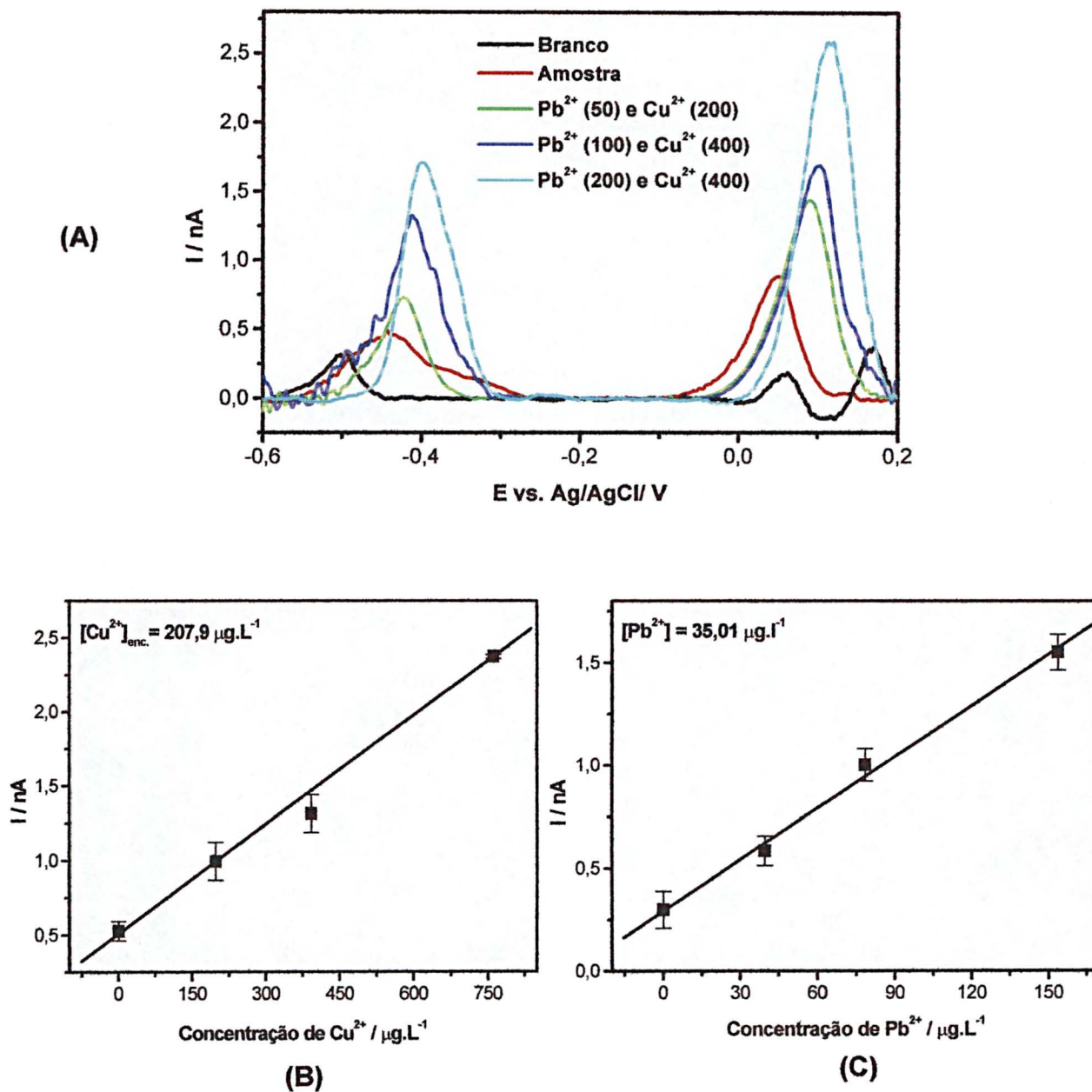


Figura 33: Determinação de cobre e chumbo total na amostra 4, através da utilização da VRAOQ com UME de fibra de carbono. (A) Voltamogramas obtidos para cada adição dos metais em $\mu\text{g.L}^{-1}$. (B) Curva analítica obtida para a determinação de cobre. (C) Curva analítica para determinação de chumbo.

A determinação simultânea dos metais realizada através do uso do UME de Pt modificado com filme de Hg, mostrou um comportamento semelhante ao mostrado na Figura 33, para o UME de fibra de C.

Nas análises voltamétricas, foram utilizados dois potenciais de deposição para evitar qualquer interferência durante a etapa de pré-concentração dos metais. Utilizou-se o potencial de -0,4 V para eletrodeposição de cobre e -1,0 V para chumbo e cádmio.

A Tabela 10 mostra os resultados obtidos na determinação dos metais cobre e chumbo.

Tabela 10: Resultados relativos a concentração de cobre e chumbo nas amostras de água de torneira, através de técnicas voltamétricas com o uso do UME de fibra de C e fio de Pt e da técnica de EAAFG.

Metal determinado	Técnica utilizada		
	VRAOQ com UME de C*	VRAVL com UME de Pt**	EAAFG
Cobre	207,9	104,9	100
Chumbo	35,0	28,8	27,6

*tempos de deposição de 3 min em -0,4 e 7 min em -1,0V.

**tempos de deposição de 5 min em -0,4V e 10 min em -1,0V.

Através dos valores mostrados na Tabela 10, foram calculados os erros relativos encontrados para estas medidas considerando-se que os resultados obtidos pela técnica de espectrometria de absorção atômica são os valores verdadeiros. Os valores de erros relativos são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11: Erros relativos calculados para as determinações de cobre e chumbo em amostra de água de torneira.

Metal determinado	Erro relativo (%)	
	UME de C	UME Pt
Cobre	108	4,9
Chumbo	26,7	4,7

A observação das Tabelas 10 e 11 mostra que na determinação de cobre, apenas o resultado encontrado pelo UME de fibra de carbono apresenta erro relativo bastante considerável em relação aos demais resultados encontrados.

Cabe ressaltar que a determinação de cobre e chumbo realizada com o uso do UME de fibra de C ocorreu em triplicata e o desvio padrão encontrado foi de cerca de 5%, caracterizando uma boa precisão das medidas realizadas. Porém, uma possível explicação para o fato do elevado erro relativo encontrado seria que o UME de fibra de C utilizado na determinação estivesse contaminado com cobre pela formação de um filme de sais insolúveis ou óxidos de cobre na superfície do eletrodo (Daniele *et al*, 1989). Assim sendo, o filme de cobre formado permaneceu mesmo após terem sido tomados todos os cuidados na limpeza e conservação do UME. Esta contaminação traria a consequência de que todos os valores de corrente quantificados quando se emprega o UME de fibra de carbono fossem a soma das correntes de redissolução do cobre presente na solução e do cobre possivelmente presente na superfície do eletrodo. Entretanto, através da utilização do UME de fio de Pt obteve-se um resultado bastante satisfatório, já que o erro relativo obtido situa-se próximo de 5%.

Para a determinação de chumbo, os resultados obtidos através do emprego de ambos os ultramicroeletrodos apresentaram valores próximos da concentração encontrada pela aplicação da técnica de EAAFV.

Apesar de algumas discrepâncias observadas na comparação dos resultados, pode-se afirmar que os UMEs possuem grande potencialidade para serem utilizados na determinação de metais em amostras de água de torneira.

Segundo os padrões de potabilidade de água para substâncias químicas que apresentam risco à saúde, estabelecidos pela portaria 1469 do Ministério da Saúde, de 29 de dezembro de 2000, os valores máximos permitidos para cobre e chumbo são 2 e 0,01 mg.L⁻¹, respectivamente. Neste sentido, observa-se que a concentração de cobre obtida através da análise da amostra 4 encontra-se abaixo do valor máximo permitido. Em contraste, a concentração de chumbo encontrada foi aproximadamente igual ao triplo do valor máximo permitido. Cabe lembrar que esta amostra de água foi coletada após a torneira ter permanecido fechada por 60 horas. Como já foi comentado anteriormente, a permanência da água nas tubulações favorece a lixiviação destas, com um conseqüente aumento nas concentrações dos metais. Desta forma, não é conveniente considerar que este resultado seja aquele encontrado em qualquer amostra de água de torneira.

CAPÍTULO IV - CONSIDERAÇÕES FINAIS E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho evidenciam claramente que os ultramicroeletrodos têm inúmeras vantagens sobre os eletrodos correspondentes em tamanho convencional. A miniaturização do eletrodo resulta em uma redução da queda ôhmica e da capacitância. Estas características tornam possível a realização de medidas sob condições antes restritivas. A união destas propriedades com as do eletrodo de filme de mercúrio permite que os eletrodos possam ser empregados em determinações de metais em concentrações em níveis de traço, na ausência de eletrólito de suporte.

A construção de UMEs, neste trabalho, ocorreu pelo embutimento de fibra de carbono e de fio de platina em tubos de vidro através do selamento com resina de poliéster. Os UMEs foram caracterizados utilizando-se um par redox de comportamento conhecido ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) para verificar a possível existência de infiltrações e perda de contato elétrico. Somente os UMEs que apresentaram comportamento adequado foram utilizados para a realização dos experimentos.

Sobre os UMEs foi realizada a eletrodeposição de filme de mercúrio. Após alguns estudos, verificou-se que a melhor condição para formação do filme ocorre em um potencial de -0,9 V por 60 s e 120 s, para fibra de C e fio de Pt, respectivamente. Os filmes assim formados mostraram boa estabilidade frente a uma série de medidas, tornando possível a utilização de um mesmo filme para uma série de determinações, sem a necessidade de redeposição. O filme de mercúrio pôde ser utilizado em uma faixa de potencial relativamente ampla, em

meio neutro, de -1,3 V a + 0,4 V, sem a interferência da sobretensão da evolução do hidrogênio e sem a ocorrência da dissolução do filme de mercúrio formado na superfície dos eletrodos.

Depois do estabelecimento das melhores condições para o uso dos UMEs, estudou-se a faixa de concentração de cobre detectável através do uso de técnicas voltamétricas. Os UMEs de fibra de carbono e de fio de platina permitiram determinar Cu^{2+} em uma faixa de 1 a 1000 $\mu\text{g.L}^{-1}$, utilizando-se tempos de pré-concentração entre 15 minutos e 90 s.

Os UMEs podem ser utilizados para a realização da determinação dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} simultaneamente, utilizando-se diferentes potenciais de deposição, em uma mesma varredura, para se evitar a formação de espécies intermetálicas. Avaliou-se a mesma faixa de concentração estudada anteriormente para o cobre e foi verificado que há uma boa linearidade entre as concentrações dos metais e as correntes geradas pela redissolução destes.

Para comprovar a possibilidade da utilização do método em amostras reais, foram realizados estudos com o objetivo de se avaliar a interferência provocada pela presença dos íons sulfato, nitrato e cloreto em meio neutro e em pH 2,0.

Estes estudos revelaram que os ânions sulfato e cloreto modificam o comportamento eletroquímico dos metais Cu^{2+} , Pb^{2+} e Cd^{2+} , de maneira semelhante. Ou seja, ambos os ânions atuam como eletrólito de suporte, em uma determinada faixa de concentração, fazendo com que a intensidade de corrente gerada pela redissolução dos metais aumente. A presença de nitrato, no entanto, modifica de forma bastante significativa o comportamento dos metais.

Provavelmente, o nitrato provoca a solubilização do mercúrio presente na superfície do eletrodo, pela formação do sal solúvel $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Quando a influência destes mesmos ânions foi avaliada sob pH 2,0, diferentes comportamentos foram observados. O sulfato e o cloreto fizeram com que a corrente gerada pela redissolução do cobre fosse reduzida. Provavelmente, isto ocorreu pelo favorecimento da precipitação dos sais pouco solúveis HgSO_4 e Hg_2Cl_2 na superfície do UME. No entanto, a presença de nitrato em pH 2,0 fez com que o sinal referente a redissolução do cobre apresentasse um aumento bastante significativo.

Foram construídas curvas analíticas, para os três metais, em meio de cloreto e sulfato. Estas curvas mostraram que a resposta obtida pelos UMEs permanece linear mesmo na presença destes ânions.

Todos os resultados obtidos permitem concluir que o emprego dos UMEs, juntamente com as técnicas de redissolução, possibilita a determinação de metais em amostras reais. Amostras de água proveniente do sistema de abastecimento público foram utilizadas para determinação de cobre e chumbo. Os resultados obtidos através do uso dos UMES foram comparados com outros, obtidos pelo uso de técnicas voltamétricas associadas ao eletrodo de gota estática de mercúrio e também por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Os resultados obtidos foram satisfatórios, embora tenham sido observadas algumas discrepâncias, em alguns casos.

Não obstante a existência de algumas dificuldades pode-se concluir que os ultramicroeletrodos desenvolvidos neste trabalho apresentam grande potencialidade na determinação de metais em amostras reais. Esta afirmação está

baseada no baixo custo e simplicidade envolvidos na construção dos UMEs, assim como nas vantagens provenientes de seu uso associado às técnicas de redissolução.

Em uma possível continuidade dos estudos com estes tipos de eletrodos, o comportamento dos mesmos deve ser avaliado frente a outras matrizes, possibilitando assim uma ampliação no espectro de aplicação dos sistemas otimizados neste trabalho.

CAPÍTULO V - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- BALDO, M. A; BRAGATO, C.; DANIELE, S.; MAZZOCCHIN, G. Lead and copper deposition from dilute solutions onto carbon disc microelectrodes. Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 43, p. 3412-3422, 1998.
- BALDO, M. A; DANIELE, S.; MAZZOCCHIN, G.. Anodic characterization of microelectrodes for determinations of anions in real samples. **Analytica Chimica Acta**, V. 340, p. 77-87, 1997.
- BARANSKI, A. S.. Rapid Anodic Stripping Analysis with Ultramicroelectrodes, **Analytica Chemistry**, v. 59, p. 662-666, 1987.
- BARBEIRA, P.J.S.; STRADIOTTO, N. R.. Simultaneous determination of trace amounts of zinc, lead and copper in rum by anodic stripping voltammetry, **Talanta**, v. 44, p. 185-188, 1997.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L.R.. **Electrochemical methods – Fundamentals and Applications**, Nova Iorque, John Wiley & Sons, 1980.
- BRENDEL, P. J.; LUTHER, G. W.. Development of a Gold amalgam voltammetric microelectrode for determination of dissolved Fe, Mn, and S (-II) in porewater of marine and freshwater sediments, **Environmental Science & Technology**, v. 29, p. 751-761, 1995.
- BRETT, C. M. A.; BRETT, A. M. O.. **Electroanalysis**, Oxford chemistry primers, Oxford, v. 64, 1998.
- CISZKOWSKA, M.; STOJEK, Z.. Voltammetry in solutions of low ionic strength. Electrochemical and analytical aspects, **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 466, p. 129-143, 1999.

- CORREIA, A.N.; MASCARO, L.H.; MACHADO, S.A.S; MAZO, L.H. E AVACA, L.A.. Ultramicroeletrodos. Parte I - Revisão Teórica e Perspectivas. **Química Nova**, v. 18, p. 475-480, 1995.
- DANIELE, S.; BALDO, M. A;UGO, P.; MAZZOCCHIN, G.. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 219, p. 9-18, 1989.
- DANIELE, S.; BALDO, M. A;UGO, P.; MAZZOCCHIN, G.. Voltammetric probe of milk samples by using a platinum microelectrode. **Analytica Chimica Acta**, v. 238, p. 357-366, 1990.
- DANIELE, S.; BALDO, M.A.; UGO, P.; MAZZOCCHIN, A.. Determination of heavy metals in real samples by anodic stripping voltammetry with mercury microeletrodos. **Elsevier Science Publischer B.V.**, 1989.
- DESMONDE, D; LANE, B; ALDERMAN, J.; HILL. M.; ARRIGAN. D. W. M.; GLENNON, J. D.. An environmental monitoring system for trace metals using stripping voltammetry. **Sensors and Actors B: Chemistry**, v. 48, p. 409-414, 1998.
- FELDMAN, B. J.; OSTERIOH, J. D.; HATA, B. H.; D'ALESSANDRO, A.. Determination of lead in blood by square wave anodic stripping voltammetry at a carbon disk ultramicroelectrode. **Analytical Chemistry**, v. 66, p. 1983-1987, 1994.
- FRY, A. J.. **Solvents and Supporting Electrolytes** in "*Laboratory Techniques in Eletroanalytical Chemistry*", Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. (eds), second edition, cap.15, p. 469- 485, 1996.
- FUNG, Y. S.; WONG, C. C. W.; DENG, J. Q.. Application of carbon fibre ultramicroelectrode for studying the impact of environmental pollutants on frog's egg. **Electrochimica Acta**, v. 42, p. 3257-3264, 1997.

- GALUS, Z.; **Mercury Electrodes** in “*Laboratory Techniques in Eletroanalytical Chemistry*”, Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. (eds), second edition, cap. 14, p. 445- 468, 1996.
- GHONEIM, M.M., HASSANEIN, A .M.; HAMMAM, E.. Simultaneous determination of Cd, Pb, Cu, Bi, Se, Zn, Mn, Ni, Co and Fe in water samples by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode; *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, v. 367, p. 378-383, 2000.
- HEINEMAN, W. R.; KISSINGER, P. T.. **Large-amplitude controlled-potencial techniques** in “*Laboratory Techniques in Eletroanalytical Chemistry*”, Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. (eds), second edition, cap. 3, p. 51- 126, 1996.
- HEP-KOUIDELKA, M.; VAN DER WAL, P.; Microelectrode sensors for biomedical and environmental applications. *Electrochimica Acta*, v. 45, p. 2437-2441, 2000.
- 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, p. 89-99, 2001.
- JARDIM, W. F.; ROHWEDDER, J. J. R.. Determinação de traços de cobre na água potável de Campinas. *Revista DAE*, v. 46, p. 141-416, 1986.
- KOUNAVES, S. P.; DENG, W.. Analytical utility of the iridium-based mercury ultramicroelectrode with square-wave anodic stripping voltammetry; *Analytical Chemistry*, v. 65, p. 375-379, 1993.
- LAU, O-W.; CHENG, O-M.. Determination of zinc in environmental samples by anodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, v. 376, p. 197-207, 1998.

- LOCATELLI, C; TORSI, G.. Determination Of Se, As, Cu, Pb, Cd, Zn And Mn By Anodic And Cathodic Stripping Voltametry In Marine Environmental Matrices In The Presence Of Reciprocal Interference. Proposal Of A New Analytical Procedure. **Microchemical Journal**. v. 65, p. 293-303, 2000.
- MASTROPIETRO, L. M.. **Preparação e testes de ultramicroeletrodos de mercúrio eletrodepositados sobre fibra de carbono**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, 1993.
- MICHAEL, A. C.; WIGHTMAN, M.. **Microelectrodes** in "*Laboratory Techniques in Eletroanalytical Chemistry*", Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. (eds), second edition, cap. 12, p. 367-402, 1996.
- NYHOLM, L.; WIKMARK, G.. Microelectrodes for anodic stripping voltammetry prepared by heat sealing thin fibres or wires in polypropylene matrix. **Analytica Chimica Acta**, v. 257, p. 7-13, 1992.
- NYHOLM, L.; WIKMARK, G.. Anodic stripping voltammetry of copper at ex situ-formed mercuru-coated carbon fibre microelectrodes in the presence of low concentrations of supporting electrolyte. **Analytica Chimica Acta**, v. 273, p. 41-51, 1993.
- OLDHAM, K. B.. **Effect of diminished electrolyte** in "*Microelectrodes: theory and applications*", Montenegro, M. I.; Queirós, M. A.; Daschbach, J. L. (eds.); cap. 2, p. 83- 98, 1991.
- RAJESHWAR, K AND IBANEZ, J.. **Environmental Electrochemistry – Fundamentals and Applications in Pollution Abatement**. EUA, Academic Press., p. 95-97, 276-290, 1997.
- SANNA,G.; PILO, M.I.; PIU, P.C.; TAPPARO, A;SEEBER, R.. Determination of heavy metals in honey by anodic stripping voltammetry at microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 415, p. 165-173, 2000.

- SCHULTE, A.; BESENHARD, J. O.; SCHUR, K.; JANNAKOUDAKIS, P.D.; **Preparation of voltammetric and potentiometric carbon fibre microelectrodes** in *"Microelectrodes: theory and applications"*, Montenegro, M. I.; Queirós, M. A.; Daschbach, J. L. (eds.); cap. 4, p. 189- 204, 1991.
- SEKALY, A. L.R.; BACK, M.H.; GRÉGOIRE, G.C.; LU, J. Y.; SCHROEDER, W.H.; Stability of dissolved metals in environmental aqueous samples: Rideau River surface water, rain and snow. **Analytica Chimica Acta**, v. 402, p. 223-231, 1999.
- SEO, K.; KIM, S.; PARK, J.. Modified composite electrode containing HgO as built-in mercury precursor for anodic stripping analysis of trace metals. **Analytical Chemistry**, v. 70, p. 2936-2940, 1998.
- SHAMS, E.. Determination of trace amounts of copper by adsorptive stripping voltammetry. **Analytical Letters**, v. 33, n. 3, p. 465-478, 2000.
- SILVA, S. M.; **Determinação de nitrito e nitrato por técnicas voltamétricas com aplicação de ultramicroeletrodos**; Tese para obtenção do título de doutor em Ciências, na área de química analítica, apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, 1995.
- SILVA, S.M.; ALVES, C.R.; CORREIA, A.N.; MARTINS, R.M.; NOBRE, A.L.R.; MACHADO, S.A.S.; MAZO, L.H. E AVACA, L.A.. Ultramicroeletrodos. Parte II - Construção e Aplicações. **Química Nova**, v. 21, p. 78-85, 1998.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.. **Fundamentals of Analytical Chemistry**, Saunders Golden Sunburst Series; sixty edition, p. 471-507, 1996.
- TUÑÓN-BLANCO, P.; GARCIA, A. C.. **Microelectrodes: New trends in their design and development of analytical applications** in *"Reviews on Analytical Chemistry – Euroanalysis VIII"*, Littlejohn, D.; Burns, D. T. (eds), The Royal Society of Chemistry, p. 273-290, 1994.

- VAN DEN BERG, C.M.G.; DE LUCA, R.A.. Organic-Copper Interaction in Guanabara Bay, Brazil. An Electrochemical Study of Copper Complexation by Dissolved Organic Material in a Tropical Bay. **Science Total Environmental**, v. 58, p. 37-45, 1986.
- VAN STADEN, J. F.; MATOETOE, M. C.. Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system. **Analytica Chimica Acta**, v. 411, p. 201-207, 2000.
- VARELA, G., A; SUÁRES-FERNÁNDEZ, A, L., COSTA-GARCIA, A.. Formation of mercury-coated carbon fiber microelectrodes in aprotic media: application to the voltammetric study of vitamin K₁. **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 763-772, 1998.
- WANDRUSZKA, R.V.. **Trace element determination by electrochemical methods** in "Quality assurance in environmental monitoring" Subramanian, G. (ed.), VCH, cap. 10, p. 393-423, 1997.
- WANG, J.. **Electrochemical Preconcentration** in "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry", Kissinger, P. T.; Heineman, W. R. (eds), second edition, cap. 24, p. 719-737, 1996.
- WANG, J.; TIEN, B.; LU, J.; OLSEN, C.; BENNETT, W.. Stripping analysis the 21st century: faster, smaller, cheaper, simpler and better. **Analytica Chimica Acta**, v. 385, p. 429-435, 1998.
- WANG, J.; TUUZHI, P.. Stripping voltammetry of trace metals in resistive solutions with mercury microelectrodes. **Analytica Chimica Acta**, v. 197, p. 367-372, 1987.
- ZUMAN, P.. Current status of polarography and voltammetry in analytical chemistry. **Analytical Letters**, v. 33, n. 2, p. 163-174, 2000.