

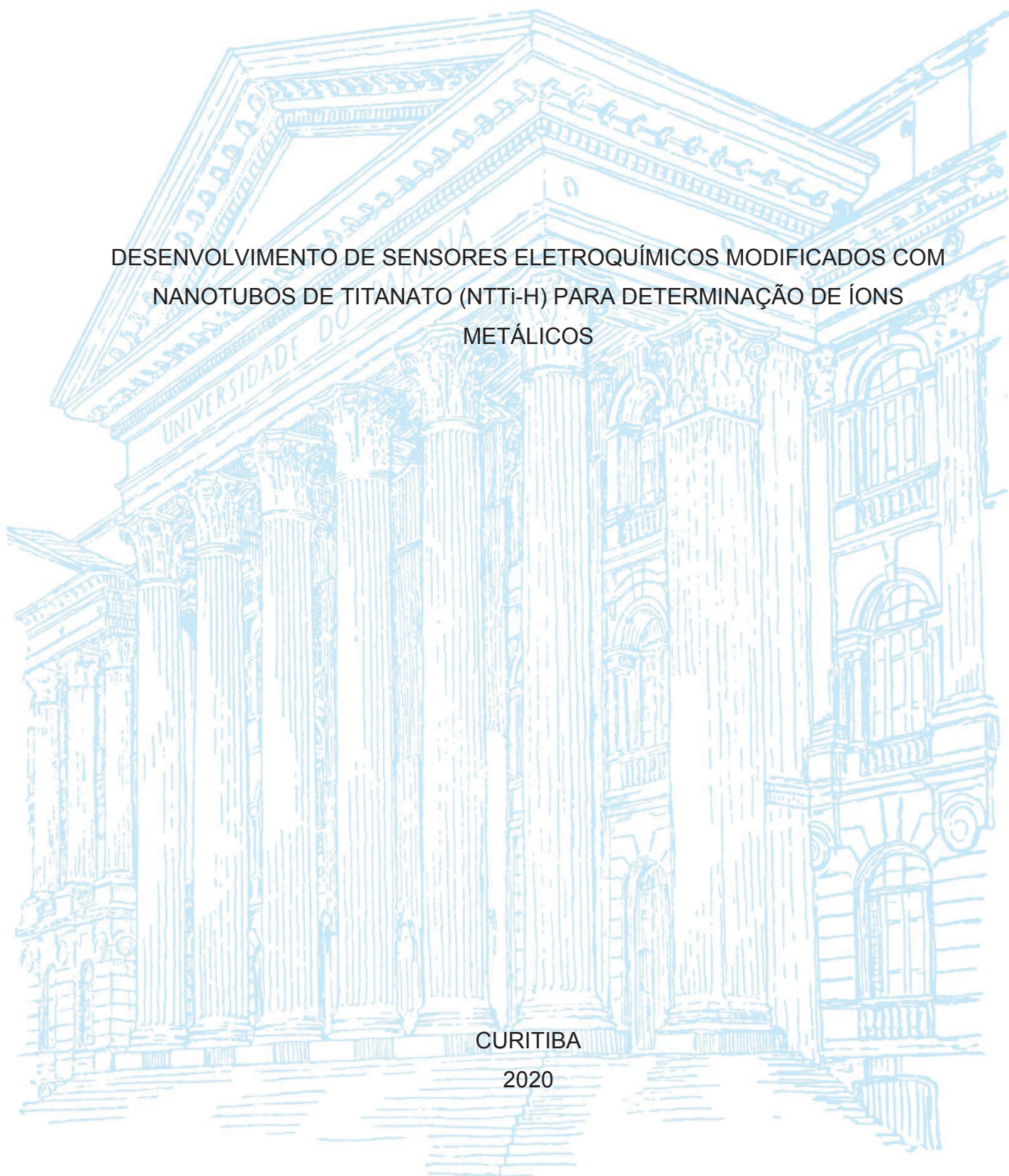
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

AMANDA MACIEL

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS MODIFICADOS COM
NANOTUBOS DE TITANATO (NTTi-H) PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS

CURITIBA

2020



AMANDA MACIEL

DESENVOLVIMENTO DE SENSORES ELETROQUÍMICOS MODIFICADOS COM
NANOTUBOS DE TITANATO (NTTi-H) PARA DETERMINAÇÃO DE ÍONS
METÁLICOS

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

Orientador: Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Júnior

Coorientador: Prof. Dr. Márcio Fernando Bergamini

CURITIBA

2020

CARTA CATALOGRÁFICA

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

M152d

Maciel, Amanda

Desenvolvimento de sensores eletroquímicos modificados com nanotubos de Titanato (NTTi-H) para determinação de íons metálicos [recurso eletrônico] / Amanda Maciel. – Curitiba, 2020.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, 2020.

Orientador: Luiz Humberto Marcolino Júnior – Coorientador: Márcio Fernando Bergamini - Coorientador

1. Eletrodos. 2. Nanotubos. 3. Titanato. 4. Nanotubos de carbono. 5. Chumbo. I. Universidade Federal do Paraná. II. Marcolino Júnior, Luiz Humberto. III. Bergamini, Márcio Fernando. IV. Título.

CDD: 541.3724

Bibliotecário: Elias Barbosa da Silva CRB-9/1894

TERMO DE APROVAÇÃO

Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Química
Coordenação de Pós-Graduação

Declaração

Declaramos, para os devidos fins, que **Amanda Maciel** fez Defesa Pública de sua Dissertação de Mestrado intitulada "**Desenvolvimento de sensores eletroquímicos modificados com nanotubos de Titanato (NTTI-H) para determinação de íons metálicos**", em 24 de fevereiro de 2017. O trabalho foi avaliado por uma banca examinadora composta pelos seguintes professores:

Prof. Dr. Luiz Humberto Marcolino Jr. (DQ/UFPR)
Prof.^a Dr.^a Marcela Mohallem Oliveira (DQ/UTFPR)
Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi (DQ/UFPR)

Após a avaliação, a aluna foi considerada **aprovada**.

Informamos ainda que a referida aluna obteve aprovação em todas as disciplinas cursadas no Mestrado e está, no momento, aguardando os trâmites legais para a obtenção de seu diploma de Mestre em Química.

Por ser verdade, firmamos a presente declaração,

Curitiba, 24 de fevereiro de 2017.


Jaísa Fernandes Soares
Coordenadora

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus orientadores Luiz Humberto Marcolino Jr e Márcio Fernando Bergamini, primeiramente por me aceitarem como orientanda, por confiarem no meu trabalho e por toda a liberdade que me deram para desenvolvê-lo. Pela paciência, atenção, dedicação e por todo o conhecimento que compartilharam comigo durante este período. Poder contar com o apoio e a cumplicidade de vocês é algo que eu não consigo encontrar palavras para agradecer.

Aos professores Marcela Mohallem Oliveira e Marco Tadeu Grassi pelas grandes contribuições no exame de qualificação e por aceitarem, sempre com prontidão e entusiasmo fazerem parte da correção deste trabalho.

À CAPES e ao CNPQ pela bolsa concedida.

Aos laboratórios: Laboratório de bioinorgânica e catálise, LQA – Laboratório de Química Ambiental, LasQuE – Laboratório de Síntese Química e Enzimática, LITS – Laboratório de Inovação em Tecnologia de Sensores, GPMin – Grupo de Pesquisa em Macromoléculas e Interfaces por todo material e conhecimento compartilhados.

Aos amigos do LabSense: Eduardo, Maurício, Paulo, Geovane, Gustavo, Jeferson, Deonir, Alexandre, Arthur, Edmilson, Fábio, Everaldo, Ava, Michelle, Bárbara, Letícia Binhara, Cíntia, Carolina, Vanessa, Emily, Letícia Ochiai, Priscilla, Emmanuelle, Cristiane, Francielle e Lismery. Por me receberem de braços abertos desde o primeiro momento, por me emprestarem os “cérebros analíticos” quando eu aparecia com milhares de dúvidas, pelas explicações sempre pacientes e atenciosas. Por me fazerem sentir parte de um grupo que segue sempre junto, que se ajuda, que compartilha e faz da união e parceria algo cotidiano. Para vocês eu dedico um trecho da música Milonga Orientao do meu grande ídolo Humberto Gessinger: “...Só depois de muito chão, de galho em galho, de grão em grão, degrau retalho. Quando larguei de mão qualquer atalho, só então cheguei aqui e descobri que sempre estive aqui, eu sempre estive aqui. ”

Ao melhor amigo, e irmão que a vida me deu, Eduardo Henrique Bindewald. Por ser o primeiro a acreditar que eu conseguiria, mesmo mudando de área, mesmo com medo, mesmo quando eu achei que não conseguiria. Pela indicação aos orientadores, por estar sempre por perto, por ter participado, impulsionado e, muitas vezes, ajudado a fazer acontecer. Por tudo.

Aos amigos que encontrei pela vida e ficaram ao meu lado: Chrystiane, Santina, Ayane, Juliana, Oliver, Gabriela, Honey, Mariana, Leni, Rafael, Dayenni, Tia Meire, Bruno, Luciana e Camila. Ter e poder contar com vocês foi primordial para que eu chegasse até aqui.

A Deus, pelas permissões, pelas bênçãos, pelo amor e por tudo.

Aos meus pais Edson Maciel e Eliane Nunes Silva Maciel, e ao meu irmão Pedro Marcos Maciel. Minha família, minha base, meu exemplo, meus amores dessa vida.

Aos demais membros das minhas famílias Maciel e Nunes Silva, mesmo a alguns quilômetros de distância e morrendo de saudades, não posso imaginar minha vida sem vocês.

Ao Fernando, por ser muito mais que meu amor, por ser meu companheiro, meu amigo e a pessoa que mais me apoiou, me ouviu e me incentivou durante todo este período. Por dividir os sonhos.

E por último, mas não menos importante, à Princesa, minha gatinha linda, minha companheira inseparável. Por estar sempre ao meu lado, pelas noites em claro comigo, quando eu precisei e quando não precisei também. Por todos os melhores momentos do meu dia.

Muito Obrigada!

“Nunca subestime a força, a inteligência e o poder de recuperação de uma pessoa que aprendeu na prática o significado da palavra resiliência. Ela sabe o próprio valor e não negocia a sua paz por nada e por ninguém.” (Pamea Camocardi, 2020)

RESUMO

Este trabalho apresenta a descrição da síntese e caracterização dos NTTi-H pela rota hidrotérmica, assim como sua caracterização pelas técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Posteriormente à síntese e caracterização mencionadas, o material sintetizado foi utilizado para a modificação de eletrodos de pasta de carbono e empregado na determinação voltamétrica de íons chumbo mediante um procedimento simples, rápido e sensível. As medidas foram realizadas utilizando a técnica de voltametria adsortiva de redissolução anódica por pulso diferencial, sendo todo o procedimento proposto composto por 4 etapas iniciadas pela incorporação do chumbo à superfície do NTTi-H em circuito aberto, redução eletroquímica do chumbo, obtenção dos voltamogramas por redissolução anódica e limpeza química, em solução HCl 1,0 mol L⁻¹, da superfície do eletrodo para a medida seguinte. Parâmetros relacionados ao dispositivo, como quantidade de NTTi-H utilizado na composição da pasta de carbono, tempo de incorporação de Pb²⁺ ao eletrodo, pH do eletrólito suporte, pH de pré-concentração, parâmetros instrumentais como amplitude de potencial, tempo de pulso e velocidade de varredura foram examinados para a obtenção do melhor desempenho do método dentro das condições de compromisso. O estudo de repetibilidade apresentou RSD = 11,1% para 5 medidas consecutivas com a mesma superfície e o estudo de reprodutibilidade apresentou RSD = 3,9% para medidas com 5 superfícies diferentes. Sob condições otimizadas, foi obtida a curva analítica para a determinação de Pb²⁺, a qual apresentou uma faixa linear de resposta entre $7,7 \times 10^{-7}$ a $7,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, com limite de detecção e quantificação calculados de $3,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ e $9,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, respectivamente, após pré-concentração do analito durante vinte minutos. Estudos de adição e recuperação em amostra de água fortificada com o analito estudado foram realizados, obtendo-se recuperação de 104,6 %. Os estudos iniciais do comportamento carga vs concentração mostram linearidade, permitindo a investigação do material como um provável amostrador passivo.

Palavras-chave: Eletrodo Modificado, Nanotubos de Titanato, Pré-concentração. Chumbo, Sensor Eletroquímico.

ABSTRACT

In this work the synthesis and characterization of the NTTi-H by the hydrothermal route is described, as well as their characterization by the techniques of X-ray diffraction, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy. Subsequently the synthesized material was used in the modification of carbon paste electrodes and used in the voltammetric determination of lead ions by a simple, fast and sensitive procedure. The measurements were carried out using the adsorptive redissolution technique by differential pulse voltammetry. The whole procedure was composed of 4 steps initiated by the incorporation of lead into the surface of the NTTi-H in open circuit, electrochemical reduction of lead, voltammograms obtained by adsorptive redissolution, and chemical cleaning, in 1 mol L⁻¹ HCl solution, from the electrode surface to the next measurement. Parameters related to the device, such as amount of NTTi-H used in the carbon paste composition, incorporation time of Pb²⁺ to the electrode, electrolyte pH, preconcentration pH, instrumental parameters such as potential amplitude, pulse time and velocity were examined to obtain the best performance of the method under the compromise conditions. The repeatability study showed RSD = 11,1% for 5 consecutive measurements with the same surface and the reproducibility study presented RSD = 3,9% for measurements with 5 different surfaces. Studies of addition and recovery in water sample fortified with the analyte were performed, obtaining recovery of 104,6 % for tap water. Under optimized conditions, an analytical curve was obtained for the determination of Pb²⁺, which presented a linear response range between $7,7 \times 10^{-7}$ and $7,7 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, with limit of detection and quantification Calculated from $3,0 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹ and $9,8 \times 10^{-8}$ mol L⁻¹, respectively, after analyte pre-concentration for twenty minutes. Initial studies of the charge vs. concentration behavior show linearity, allowing investigation of the material as a likely passive sampler.

Keywords: Modified Electrode, Titanate Nanotubes, Lead, Pré-Concentration, Electrochemical Sensor.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: TRÊS FORMAS DE FECHAMENTO DOS NTTi-H

FIGURA 2: ESQUEMA DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DAS FOLHAS DE TITANATO A PARTIR DO TiO₂.

FIGURA 3: ESQUEMA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO NTTi-H A PARTIR DA FOLHA DE TITANATO.

FIGURA 4: DEFORMAÇÃO DAS NANOCAMADAS SEGUNDO A TEORIA DE BAVYKIN.

FIGURA 5: IMAGENS DE HRTEM DOS NTTi-H SINTETIZADOS POR KUKOVECZ E COLABORADORES A 130 °C EM NaOH 10 MOL L⁻¹.

FIGURA 6: FORMA DE PERTURBAÇÃO DO POTENCIAL E SINAL FARADÁICO OBTIDO PELA TÉCNICA DE DPV.

FIGURA 7: IMAGEM DO REATOR UTILIZADO NA SÍNTESE HIDROTÉRMICA

FIGURA 8: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA ROTA UTILIZADA PARA A OBTENÇÃO DOS NTTi-H

FIGURA 9: COMPONENTES UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO

FIGURA 10: ESQUEMA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO EQM FRENTE AOS ÍONS METÁLICOS

FIGURA 11: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO A) TiO₂ ANATASE E T) NTTi-H

FIGURA 12: IMAGEM DE MEV DOS NTTi-H OBTIDOS APÓS SÍNTESE HIDROTÉRMICA REALIZADA DURANTE 24H NA TEMPERATURA DE 150° C

FIGURA 13: IMAGEM DE MEV DOS NTTi-H OBTIDOS APÓS SÍNTESE HIDROTÉRMICA REALIZADA DURANTE 24H NA TEMPERATURA DE 150° C

FIGURA 14: IMAGEM DE MET DO MATERIAL HIDROTÉRMICA DE NTTi-H APÓS DISPERSÃO EM ÁGUA DEIONIZADA E BANHO ULTRASSÔNICO POR 5 MINUTOS

FIGURA 15 IMAGEM DE MET DO MATERIAL HIDROTÉRMICA DE NTTi-H APÓS DISPERSÃO EM ÁGUA DEIONIZADA E BANHO ULTRASSÔNICO POR 5 MINUTOS

FIGURA 16: IMAGEM DE MET DO MATERIAL HIDROTÉRMICA DE NTTi-H APÓS DISPERSÃO EM ÁGUA DEIONIZADA E BANHO ULTRASSÔNICO POR 5 MINUTOS

FIGURA 17: IMAGEM DE MET DO MATERIAL HIDROTÉRMICA DE NTTi-H APÓS DISPERSÃO EM ÁGUA DEIONIZADA E BANHO ULTRASSÔNICO POR 5 MINUTOS

FIGURA 18: VOLTAMOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA OBTIDO PARA O ELTRODO MODIFICADO COM 25% DE NTTi-H EM SOLUÇÃO DE TAMPÃO ACETATO/ ÁCIDO ACÉTICO pH 4,75

FIGURA 19: VOLTAMOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL OBTIDO PARA OS ELTODOS MODIFICADOS COM 25% DE NTTi-H NORMAL, 25% NTTi-H QUEBRADO, 25% DE TIO₂ E NÃO MODIFICADO EM SOLUÇÃO DE Pb²⁺ 1,5 x 10⁻⁴ MOL L⁻¹ POR 20 MIN (N=3).

FIGURA 20: VOLTAMOGRAMA DE PROCESSO DE PULSO DIFERENCIAL PARA OS ELETRODOS NÃO MODIFICADOS E MODIFICADOS COM 25% NTTi-H, COM E SEM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM SOLUÇÃO Pb²⁺ 1,5 x 10⁻⁴ MOL L⁻¹ POR 60 s (N=3)

FIGURA 21: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDAS UTILIZANDO UM EPC MODIFICADO COM 25% DE NTTi-H PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb²⁺ DURANTE 60 s EM SOLUÇÃO 1,0 x10⁻⁴ MOL L⁻¹ (pH = 5,0) (N = 3)

FIGURA 22: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDAS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} EM SOLUÇÃO $1,5 \times 10^{-4} \text{ MOL L}^{-1}$ (pH = 5,0) (N=5)

FIGURA 23: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDAS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} EM SOLUÇÃO $1,5 \times 10^{-4} \text{ MOL L}^{-1}$ (pH = 5,0) (N = 3)

FIGURA 24: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} EM SOLUÇÃO $1,5 \times 10^{-4} \text{ MOL L}^{-1}$ EM DIFERENTES VALORES DE pH (N=3)

FIGURA 25: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDOS POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL EM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM CIRCUITO ABERTO POR 90 s EM SOLUÇÃO CONTENDO ÍONS Pb^{2+} EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM ELETRÓLITO SUPORTE TAMPÃO ACETATO/ ÁCIDO ACÉTICO (pH= 5,0) (N=3)

FIGURA 26: VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL OBTIDA PARA AS ADIÇÕES DE PADRÃO INTERNO DE Pb^{2+} EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E CURVA DE RECUPERAÇÃO OBTIDA COM EQM COM 25% DE NTTi-H PARA DETERMINAÇÃO DE Pb^{2+} EM AMOSTRA DE ÁGUA.

FIGURA 27: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDOS POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL EM PRÉ-CONCENTRAÇÕES EM CIRCUITO ABERTO POR 300 s EM SOLUÇÃO CONTENDO ÍONS Pb^{2+} EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E EM ELETRÓLITO SUPORTE TAMPÃO ACETATO/ ÁCIDO ACÉTICO (pH = 5,0) (N=3)

FIGURA 28: GRÁFICO DE BARRAS EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DAS CORRENTES OBTIDAS NO ESTUDO DE REPETIBILIDADE

FIGURA 29: GRÁFICO DE BARRAS EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DAS CORRENTES OBTIDAS NO ESTUDO DE REPRODUTIBILIDADE

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: REAGENTES UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

TABELA 2: VALORES DE CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE AMOSTRA REAL PREVIAMENTE FORTIFICADAS COM ÍONS Pb^{2+} EM RELAÇÃO AS ADIÇÕES DE PADRÃO DE Pb^{2+}

TABELA 3: PLANOS DE DIFRAÇÃO DO NTTi-H

TABELA 4: FAIXAS ESTUDADAS E RESULTADOS DE OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA RESPECTIVOS VALORES DE POTENCIAL DE MEIA ONDA

TABELA 5: COMPARATIVO ENTRE OS ELETRODOS SUBMETIDOS À PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR CIRCUITO ABERTO PARA DETERMINAÇÃO DE Pb^{2+}

LISTA DE SIGLAS

CCP – Pré-concentração em circuito fechado

CONAMA – Conselho Nacional do Meio Ambiente

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

DRX – Difractometria de raios X

EQM – Eletrodo quimicamente modificado

EPC – Eletrodo de pasta de carbono

ECI – Eletrodo de carbono impresso

HRTEM – (do inglês *high resolution transmission electronic microscopy*)
Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

NTTi-H – Nanotubos de titanato (ácido)

OCP – (do inglês *open circuit precocentration*) Pré-concentração em circuito aberto

SAMMS – (do inglês *carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous sílica*)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 NANOMATERIAIS	18
1.2 NANOTUBOS DE TITANATO	19
1.2.1 ESTRUTURA	19
1.2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NTTi-H.....	22
1.2.4 PROPRIEDADES ADSORTIVAS DOS NTTi-H.....	26
1.3 ELETRODOS QUÍMICAMENTE MODIFICADOS.....	28
1.4 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL (DPV).....	30
1.5 MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA ÍONS METÁLICOS.....	32
1.6 CHUMBO	35
2 OBJETIVOS	37
2.1 OBJETIVO GERAL	37
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	37
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 REAGENTES	38
3.2 SÍNTESE DOS NTTi-H.....	38
3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NTTi-H	40
3.2.1 MEDIDAS DE DIFRATOMETRIS DE RAIOS-X.....	40
3.2.1 MEDIDAS DE MICROSCÍPIA ELETRONICA DE VARREDURA	41
3.2.1 MEDIDAS DE MICROSCÍPIA ELETRONICA DE TRANSMISSÃO.....	41
3.3 CONSTRUÇÃO DO ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM NTTi-H	41
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	42
3.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO CONSTRUÍDO ...	44
3.6 ESTUDOS DE AVALIAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS PARA PRÉ CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Pb ²⁺	45
3.7.2 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE MODIFICADOR	46
3.7.3 OTIMIZAÇÃO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE	47
3.7.4 OTIMIZAÇÃO DO pH DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO	47
3.7.5 OTIMIZAÇÃO DA AMPLITUDE DE PULSO	48
3.7.6 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE PULSO	48
3.7.7 OTIMIZAÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA	48

3.8 ESTUDOS DE REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE	49
3.9 ESTUDOS DA VALIDAÇÃO DO MÉTODO – CURVA DE CALIBRAÇÃO	49
3.10 ESTUDO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO EM AMOSTRA REAL	50
3.11 ESTUDOS CARGA vs CONCENTRAÇÃO – AMOSTRADOR PASSIVO.....	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS NTTi-H	52
4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS	58
4.2.1 CARACTERIZAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA	58
4.2.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Pb ²⁺	59
4.2.3 AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE NA DETERMINAÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL.....	61
4.3 AVALIAÇÃO DOS TEMPOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO.....	64
4.4 AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE MODIFICADOR NO ELETRODO.....	65
4.5 AVALIAÇÃO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE	67
4.6 AVALIAÇÃO DO pH DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO	69
4.7 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA	71
4.8 REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE.....	71
4.11 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO EQM NA CURVA CARGA VS CONCENTRAÇÃO	79
6 ETAPAS FUTURAS.....	82
7 REFERÊNCIAS.....	83

1 INTRODUÇÃO

1.1 NANOMATERIAIS

O advento da nanociência e da nanotecnologia, considerado por muitos a “revolução nano” é atualmente um dos campos tecnológicos que possuem maior crescimento e, por esse motivo, maior interesse científico. Esta crescente curiosidade pelo mundo nanométrico trouxe a possibilidade da investigação de materiais com dimensões intermediárias às das moléculas e das espécies com dimensões nanométricas.

Os nanomateriais são assim considerados, por apresentarem características diferentes aos materiais em tamanho massivo devido aos efeitos de tamanho e de superfície, que se tornam especialmente evidentes em menores dimensões(1). Muitos relatos da literatura definem, também, como sendo nanomateriais aqueles que dispõem de, ao menos, uma dimensão de tamanho nanométrico, e abaixo do tamanho no qual há alteração de alguma de suas propriedades, sendo este denominado tamanho crítico(2,3).

Devido a redução do tamanho médio dos materiais, ocorre o aumento da quantidade de átomos na espécie. Este aumento da área superficial relativa ao volume do material modifica diversas propriedades destes materiais(1).

Os materiais nanoestruturados são encontrados em grande variedade de formas como esferas, fibras, cilindros, poros e tubos(4). Dentre estes, os materiais nanométricos em forma tubular ganharam grande destaque após a síntese de nanotubos de carbono proposta por Iijima(5), na qual esse material se apresenta em formato de folhas de grafite enroladas em forma cilíndrica.

Os nanotubo de carbono apresentam duas formas distintas de estrutura, os nanotubos de parede única, constituídos por uma única folha de grafite perfeitamente enrolada em um tubo cilíndrico, e os nanotubos de múltiplas camadas, formados por folhas de grafite alinhadas concêntricamente(6).

Esses nanotubos se comportam como material condutor ou semicondutor, dependendo da direção na qual a folha de grafite se enrola para formar um cilindro de nanotubos. Devido a estas características, esse material nanoestruturado tem atraído

bastante interesse científico e tecnológico, se tornando, assim, promissor para compósitos condutores e de alta resistência, dispositivos de armazenamento de energia e de conversão de energia, sensores e biossensores(6–11).

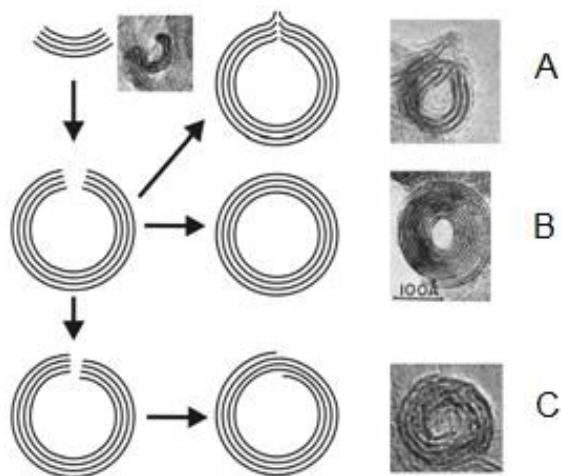
Analogamente aos nanotubos de carbono, outro material tubular que vem atraindo bastante atenção da comunidade científica são os nanotubos de titanato (NTTi-H). Por apresentar desempenho satisfatório em diversas aplicações devido principalmente às suas propriedades ópticas, o trabalho realizado por Lin e colaboradores(12), apresenta este material decorado com Pt (Pt/TiO₂) para sua aplicação como fotocatalisador da reação de formação de hidrogênio a partir de etanol. Além também das propriedades adsorptivas, a partir das quais Lee e colaboradores(13) utilizaram NTTi-H para a remoção de corantes básicos presentes em solução aquosa.

1.2 NANOTUBOS DE TITANATO

1.2.1 ESTRUTURA

Os NTTi-H são comumente formados por folhas em escala nanométrica, que se enrolam formando um plano concêntrico de titanato, ou em planos conjugados do mesmo material, como mostrado a seguir na FIGURA 1.

FIGURA 1: TRÊS FORMAS DE FECHAMENTO DOS NTTi-H



FONTE: Titanate and titânia nanotubes : synthesis, properties and applications (14)(11)

LEGENDA: A) Cebola
B) Concêntrico
C) Caracol

A morfologia cristalina da estrutura dos NTTi-H ainda é muito discutida na literatura(15). Desde o trabalho original proposto por Bavyking e colaboradores(16) em que este material foi erroneamente considerado nanotubo de TiO_2 , muitas formas cristalinas foram propostas, como trititanato monoclínico $H_2Ti_3O_7$ (17,18), tetratitanato $H_2Ti_4O_9$ (19), ou titanato ortorrômbico $H_2Ti_2O_4(OH)_2$ (18) entre outras (20–22). Porém, não há um consenso sobre qual seria a exata forma cristalina desse material, devido as muitas dificuldades de caracterização apresentadas por essas nanoestruturas, como tamanho cristalino reduzido e as estruturas que o envolvem ao longo de seu eixo cristalográfico resultando em alargamentos dos seus sinais de difração(23).

O que se afirma, entretanto, é que após a síntese, há maior quantidade de estruturas de titanato do que de TiO_2 . Isto pode ser afirmado devido aos difratogramas de raios X dos materiais sintetizados que seguem o padrão de titanatos, assim como das propriedades adsorptivas que o NTTi-H apresenta, quando comparado com seu precursor, além de propriedades como baixo ponto isolétrico(16), valor negativo para potencial zeta em soluções aquosas(16) devido a dissociação ácido-base deste nanotubo. Estas diferenças estruturais obtidas podem estar relacionadas, também, à grande variedade de rotas sintéticas existentes.

1.2.2 PREPARO DOS NTTi-H – ROTAS DE SÍNTESE

A preparação dessas nanoestruturas pode ser realizada por diversas rotas, dentre elas a química(24), na qual se utiliza um molde (*template*) em escala nanométrica e de formato cilíndrico, como cristais de CaCO_3 em formato de agulha, ou moléculas de surfactantes que atuam diretamente no formato tubular durante a síntese. Outra forma bastante relatada para a obtenção destes materiais nanotubulares é o tratamento hidrotérmico(24). Essa rota de síntese é relativamente simples e consiste no tratamento hidrotérmico do óxido de titânio em meio alcalino, seguido da lavagem com água e ácido diluído. A síntese hidrotérmica tradicional requer a utilização de uma autoclave com frascos quimicamente resistentes, a fim de suportar o ambiente básico muito concentrado à alta pressão e temperatura a cerca de 150°C . Esse processo necessita de lavagens sucessivas com água destilada e ácido clorídrico com controle de pH e secagem, que pode ser realizada em estufa em diferentes temperaturas (calcinação) ou à temperatura ambiente.

O método hidrotérmico possui algumas vantagens, dentre elas o processo em fase única e em temperaturas relativamente baixas para a conversão completa do material em nanotubos e baixo custo. Desde quando proposto por Kasuga e colaboradores foram estudadas muitas rotas de adaptação desta técnica para processos tecnológicos mais adequados, que permitam a otimização do seu preparo e custo de produção(25–27). A maior parte das modificações realizadas neste processo é efetuada com intuito de melhorar aspectos como controle da morfologia dos nanotubos, redução da temperatura da síntese e aumento do rendimento do processo.

O mecanismo de formação dos NTTi-H pode estar ligado a diferentes componentes da síntese, como: tipo de hidróxido, concentração da solução, temperatura de síntese, tempo, tipo de precursor, tamanho das partículas do precursor e tipo de lavagem(28). Segundo estes estudos, a ocorre a formação dos NTTi-H de acordo com os seguintes passos:

- Dissolução do TiO_2 ;
- Crescimento de películas ordenadas que formam as nanofolhas de titanato;
- Conversão das nanofolhas em estruturas tubulares;

- Crescimentos dos nanotubo em direção longitudinal;
- Troca de íons durante a lavagem;

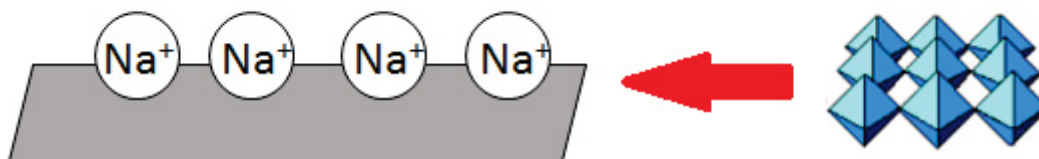
Porém, não há ainda um consenso segundo os autores dos mais diversos trabalhos relatados na literatura sobre o mecanismo e o momento da formação dos NTTi-H sintetizados via rota hidrotérmica.

1.2.3 MECANISMO DE FORMAÇÃO DOS NTTi-H

O trabalho de Kasuga e colaboradores(29) propôs a formação dos NTTi-H a partir da lavagem ácida realizada após a síntese hidrotérmica, porém, trabalhos reportados por Andrade e colaboradores(30), mostraram a presença do mesmo material nanotubular após lavagens com etanol e acetona.

A partir destes fatos, houve a necessidade de novos estudos sobre o mecanismo de formação destes nanotubos. Como exemplo disso há os trabalhos de Zhang e colaboradores(31,32)(32), no qual os autores propuseram que o enrolamento das folhas de titanato ocorre durante a síntese hidrotérmica, em que durante o processo químico ocorre a quebra das ligações entre o Ti e o O do TiO_2 , ocasionada pela presença da base (NaOH) em alta concentração no meio reacional, durante estas rupturas aumenta-se a concentração dos átomos de Ti e O na solução até o momento em que há uma saturação e então a recristalização da estrutura em forma de titanato em folha. O esquema dessa reação é apresentado na FIGURA 2.

FIGURA 2: ESQUEMA DA REAÇÃO DE FORMAÇÃO DAS FOLHAS DE TITANATO A PARTIR DO TiO_2 .

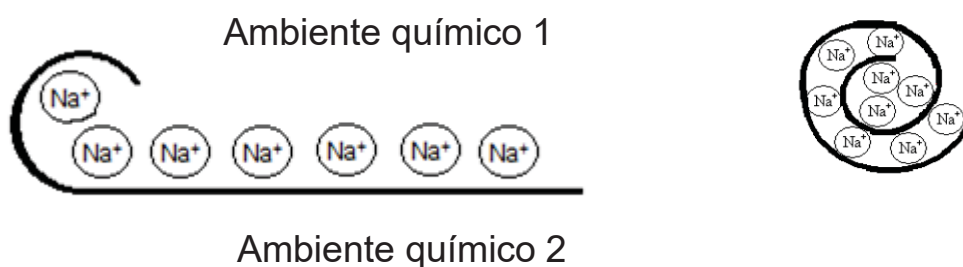


FONTE: Adaptado de Efeito do tamanho das partículas do precursor, areia de rutilo, na morfologia dos titanatos nanoestruturados obtidos através da síntese hidrotérmica alcalina(30).

Como é possível observar pela FIGURA 2, após a formação da folha de titanato, ocorre a presença de ambientes químicos diferentes, que apresentam energias superficiais diferentes.

O ambiente químico 1 possui os íons sódio ligados à folha de titanato, já no ambiente químico 2 não há ligações. Essa diferença de energias acarreta a curvatura e posterior deformação de um dos lados desta folha de titanato. Após o enrolamento a superfície de titanato que não possui ligações, consegue se ligar aos íons sódio, baixando assim sua energia superficial, neste momento há a formação do NTTi-H. É possível ver essa formação a partir da FIGURA 3.

FIGURA 3: ESQUEMA DO PROCESSO DE FORMAÇÃO DO NTTi-H A PARTIR DA FOLHA DE TITANATO.

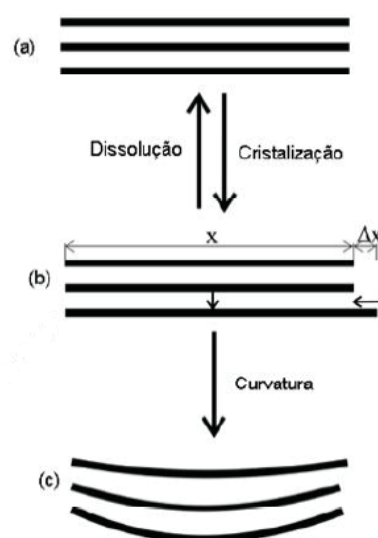


FONTE: Adaptado de Efeito do tamanho das partículas do precursor, areia de rutilo, na morfologia dos titanatos nanoestruturados obtidos através da síntese hidrotérmica alcalina(30)

Outra proposta bastante difundida na literatura é a apresentada por Bavykin(14), na qual o autor propõe que ocorre a formação de várias nanocamadas nos NTTi-H. Estas nanocamadas apresentariam tamanhos diferentes durante a sua

formação e, devido a isto, energias superficiais diferentes, tendo as camadas maiores maior energia, devido à maior quantidade de átomos que não estariam ligados às camadas paralelas. A fim de alcançarem a energia mínima, estas camadas se enrolariam, surgindo tensões mecânicas no sistema. Como pode ser observado a partir da FIGURA 4.

FIGURA 4: DEFORMAÇÃO DAS NANOCAMADAS SEGUNDO A TEORIA DE BAVYKIN.



FONTE: Titanate and titânia nanotubes : synthesis, properties and application(14)

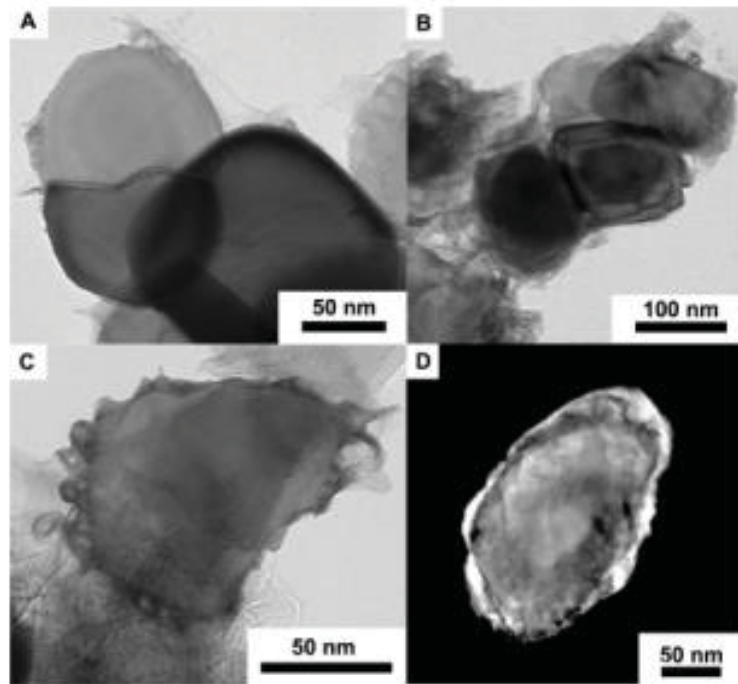
LEGENDA: A) Nanocamadas

B) Nanocamadas com tamanhos diferentes

C) Acomodação das Nanocamadas para obter a menor energia superficial

Em contrapartida a estes trabalhos, Kukovecs e colaboradores(33) propuseram uma rota na qual não são formadas folhas de titanato, mas pequenos objetos curvos, os quais chamam de “nanoloops”, que se tratam de conjuntos flexíveis com apenas alguns nanômetros de comprimento e diâmetro. Neste trabalho, os autores interromperam a síntese em diferentes momentos, e puderam observar que após 1h de reação estes pequenos objetos curvos apareceram ligados ao anatase (uma das formas do TiO_2) e após 3h de síntese a superfície cristalina se mostrou quebrada em pequenos blocos chamados de “terraces”, porém ao final da síntese apenas nanotubos foram encontrados. Estas evidencias podem ser observadas na FIGURA 5.

FIGURA 5: IMAGENS DE HRTEM DOS NTTi-H SINTETIZADOS POR KUKOVECZ E COLABORADORES A 130 °C EM NaOH 10 MOL L⁻¹.



Fonte: Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes(33)

Legenda: (A) 1 h

(B) 2 h,

(C,D) 3 h.

(D) Imagem de campo escuro após 3h.

Uma justificativa para estes acontecimentos apresentada pelos autores, está na alta concentração de hidróxido no meio reacional, que acarretaria menor quantidade de pontos de crescimento, os quais foram denominados de sementes pelos autores. Segundo estes, a mistura reacional fora de controle de difusão, acarretaria a construção de pequenos blocos octaédricos que posteriormente se transformariam nos NTTi-H, permitindo assim comprimentos mais longos.

1.2.4 PROPRIEDADES ADSORTIVAS DOS NTTi-H

Como mencionado anteriormente, uma das principais propriedades dos NTTi-H é sua capacidade de adsorver espécies tanto orgânicas como inorgânicas.

A adsorção, em linhas gerais, pode ser entendida como um processo no qual uma substância interage com uma superfície sólida (adsorvente) e fica retida na interface do sólido. O fenômeno de adsorção pode ser classificado como um processo físico (fisiissorção) ou químico (quimissorção). Essa distinção é feita com base nas “forças” envolvidas na interação adsorbato / adsorvente e pelo valor da energia envolvida no fenômeno(34). A adsorção física é baseada em interações do tipo Van der Waals. Por outro lado, a quimissorção envolve interações químicas mais fracas que ligações químicas e leva à formação de um composto químico de superfície ou complexo de adsorção.

Interações adsortivas, sejam de natureza química ou física, podem ocorrer com as mais diversas combinações de adsorbato e adsorvente. Na literatura são reportados diversos tipos de adsorventes aplicados para a adsorção de diferentes espécies de interesse, entre as quais pode-se citar o carvão ativado(35), sílica(36), resinas trocadoras(34) , polímeros(36) , argilominerais(37), entre outros.

Atualmente diversos trabalhos são relatados exemplificando o uso do fenômeno de adsorção principalmente para a remoção de contaminantes em diferentes ambientes. Nesse sentido, é interessante destacar duas vertentes principais: avaliação do potencial de determinado adsorvente frente a espécies importantes e a busca por “novos” materiais, ou modificações em materiais já conhecidos, que proporcionem interações mais eficientes com contaminantes já conhecidos, como pesticidas, ou íons metálicos(34–38), por exemplo. Além das aplicações com finalidade ambiental, muitos desses materiais podem ser utilizados com propósitos analíticos em sistemas de extração e preparo de amostras para procedimentos cromatográficos ou como modificadores de eletrodos na construção de sensores eletroquímicos. Em ambos os casos, a adsorção sobre o material permite a pré-concentração de espécies de interesse promovendo melhora na detectabilidade e, em alguns casos, na seletividade do método(39,40)(40).

Considerando a natureza química e estrutural dos NTTi-H existe uma crescente quantidade de estudos explorando fenômenos de troca iônica entre cátions

presentes na estrutura dos nanotubos (Na^+ , K^+ ou H^+) e espécies iônicas de interesse (íons chumbo, cádmio, tálio, cobre entre outros) em matrizes aquosas(14). Liu e colaboradores(41) reportaram um estudo empregando NTTi-H, preparados pela rota hidrotérmica para a adsorção de íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} e Cr^{3+} , no qual os autores verificaram um eficiente desempenho para os cátions avaliados com destaque para adsorção de íons chumbo. A preferência na adsorção foi relacionada com a energia de hidratação dos íons, relação carga raio e com a possível formação de complexos insolúveis entre os íons (Fe^{3+} e Al^{3+}) e os grupamentos hidroxilas presentes na superfície dos nanotubos.

Madarász e colaboradores(42) estudaram a eficiência de NTTi-H para diminuição da dureza da água, ou seja, adsorção de íons Ca^{2+} e Mg^{2+} , relatando uma remoção total de até 1,2 mmol dos íons por grama do adsorvente, que é aproximadamente 41% da capacidade máxima teórica para troca iônica dos NTTi-H. Os autores relatam que este valor que diminui após vários ciclos de uso do material e sugerem a presença de diferentes sítios de adsorção nos nanotubos: adsorção rápida para sítios superficiais e pelas suas extremidades, e adsorção lenta para regiões internas devido à dificuldade de acesso dos íons. Além disso, o material apresentou forte e irreversível interação com relação aos íons Ca^{2+} .

Os NTTi-H também exibiram potencial para adsorção de moléculas orgânicas, como o reportado por Lee e colaboradores(13)(43–45). Nesses casos foram realizados estudos sobre a adsorção de corantes e compostos orgânicos voláteis sobre NTTi-H não tratados e tratados com soluções ácidas. As características estruturais não foram afetadas de forma significativa pelo tratamento ácido e a adsorção das moléculas orgânicas foi atribuída à elevada área superficial e ao volume dos poros. Além disso, os autores relatam uma melhor eficiência para a adsorção de moléculas orgânicas pequenas como benzeno e metil-etil-cetona devido a maior possibilidade de acesso a estrutura interna dos nanotubos.

A elevada capacidade de adsorção de espécies catiônicas, tais como corantes orgânicos, foi também reportada por Ferreira V. e colaboradores utilizando filmes de politiofeno/ NTTi-H dopados com cobalto(46). Salienta-se ainda que, com este trabalho, foi possível demonstrar a capacidade de formação de estruturas híbridas a partir de politionina, Co e NTTi-H por incorporação dessas moléculas orgânicas de pequenas dimensões que assim permitiram a manipulação das propriedades elétricas e morfológicas dos materiais híbridos obtidos.

Uma outra vertente interessante explorando a capacidade adsorptiva dos NTTi-H é a possibilidade de realizar a funcionalização da superfície dos NTTi-H e ancorar espécies que permitam interações mais seletivas com relação a espécies de interesse. Na literatura são encontrados relatos descrevendo principalmente o uso no desenvolvimento de fases extratoras empregadas no tratamento de amostras para determinações cromatográficas. Nesse seguimento, Huang e colaboradores(47–49) desenvolveram um sistema de microextração em fase sólida baseado no uso de nanotubos orientados de titanato para determinação de pesticidas como fungicidas e inseticidas. Esses sistemas foram aplicados previamente às medidas cromatográficas e demonstraram elevada eficiência na extração e pré-concentração dos analitos.

Uma estratégia semelhante foi também reportada por Huang e colaboradores(50), porém, utilizando NTTi-H modificados com brometo de cetilmetilamônio. A modificação ocorreu via interação da extremidade polar do modificador com as paredes dos nanotubos o que, como efeito final, conferiu aos nanotubos um caráter apolar. Esse material foi empregado como adsorvente em um sistema de microextração em fase sólida para determinação cromatográfica de hidrocarbonetos poliaromáticos.

Embora essa potencialidade seja evidenciada pelas investigações encontradas na literatura, seu uso como modificador de eletrodos explorando essas propriedades ainda é pouco estudado.

1.3 ELETRODOS QUÍMICAMENTE MODIFICADOS

Para ser utilizado em um sensor eletroquímico, o eletrodo de trabalho deve apresentar certas propriedades e características como alta condutividade elétrica, estabilidade e ampla faixa de potencial de trabalho. Com o avanço no desenvolvimento desse tipo de dispositivo, outras características como seletividade e sensibilidade passaram a ser observadas e avaliadas.

Com intuito de melhorar estas características e obter resultados mais confiáveis, espécies com características e propriedades que possam permitir a melhora da resposta do sensor começaram a ser incorporadas às superfícies dos eletrodos, gerando, assim, os Eletrodos Quimicamente Modificados (EQM)(51).

Esses dispositivos são eletrodos em que foram incorporadas, em sua superfície, espécies quimicamente ativas, com o objetivo de estabelecer previamente e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. As modificações realizadas na superfície do eletrodo são uma forma de impor e controlar sua reatividade e/ou seletividade, o que possibilita o desenvolvimento de eletrodos para vários propósitos e aplicações(52).

A utilização de substâncias incorporadas à superfície do eletrodo pode trazer alguns benefícios, dentre eles: facilitar a transferência de elétrons em reações originando melhoria no reconhecimento ou na ampliação de sinais de corrente, ou atuar no sentido de promover a pré-concentração seletiva do material a ser analisado(51,53–55).

Um exemplo muito interessante da modificação de eletrodos foi o realizado por Suguhiro e colaboradores(39), no qual foi descrito pela primeira vez o uso de técnicas eletroanalíticas para avaliação de propriedades adsorptivas de biochar, utilizando este material como modificador de eletrodos e sua aplicação para pré-concentração e determinação de Pb^{2+} e Cd^{2+} . Outras aplicações encontrada para este modificador de EQM são apresentadas por por Kalinke e colaboradores(56) em que relata a determinação de paraquat utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com biochar, e o trabalho de Gevaerd e colaboradores(57) que descreve a construção e aplicação de eletrodos de pasta de carbono modificados com micropartículas de biochar e antimônio para a determinação voltamétrica de paraquat.

Os EQM são confeccionados também por outros diferentes tipos de modificadores, como apresentados nos estudos de Souza e colaboradores(58) no qual foi realizada a determinação direta de ácido gálico por um eletrodo de pasta de carbono modificado com nanotubos de carbono, e também pelos trabalho de Cheraghi e colaboradores(59) no qual foi confeccionado um sensor voltamétrico para a determinação de paracetamol na presença de morfina, pelo uso de eletrodos de Pasta de Carbono modificados com nanopartículas CdO e líquidos iônicos.

Como já comentado anteriormente, apesar propriedades supracitadas dos NTTi-H, este material ainda é pouco utilizado quando se trata de EQM. Por esse motivo e levando em conta o fato de este material não ter sido relatado na literatura como um modificador de eletrodos de pasta de carbono para utilização como sensores, o presente trabalho propõe a síntese e caracterização dos NTTi-H pelo método hidrotérmico e sua posterior aplicação na modificação de eletrodos e

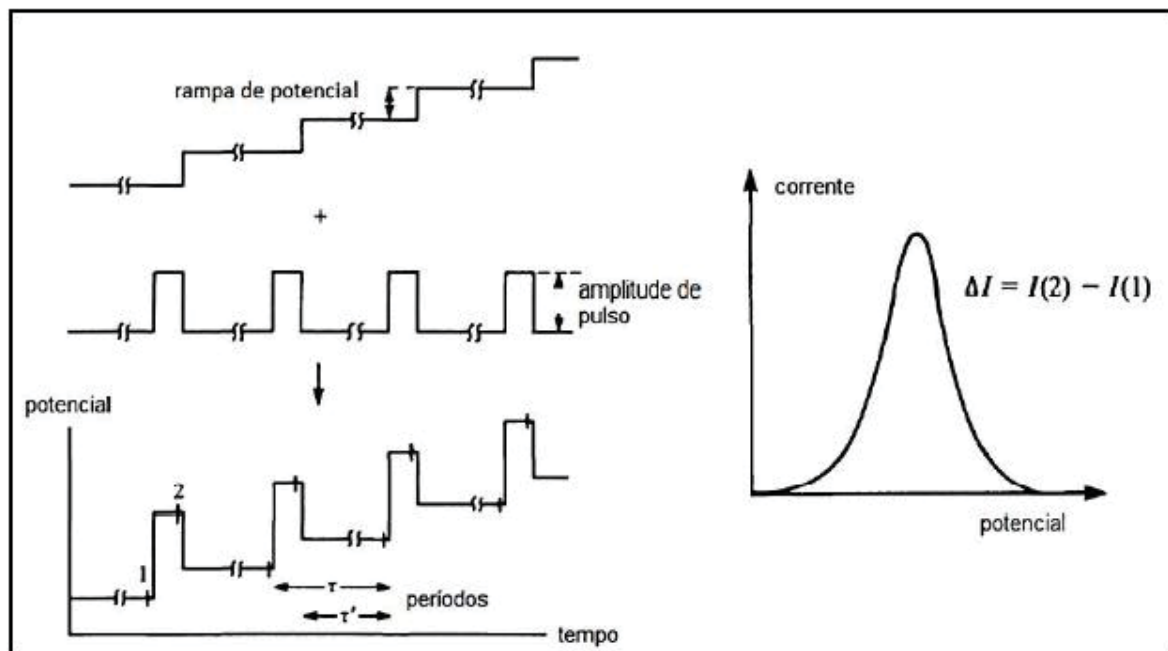
construção de sensores eletroquímicos para a determinação de íons metálicos, tais como Pb^{2+} .

1.4 VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL (DPV)

A voltametria de pulso diferencial é uma técnica muito conhecida e utilizada entre as técnicas voltamétricas. Esse procedimento é bastante utilizado quando se deseja obter respostas quantitativas sobre certo analito, pois apresenta maior sensibilidade quando comparada a voltametria cíclica, por exemplo. Isto ocorre porque nesta técnica há menor contribuição da corrente capacitiva e maior contribuição da corrente faradaica no processo de obtenção do sinal desejado.

Neste procedimento, tem-se a aplicação de pulsos de amplitude fixa, sobrepostos a uma rampa de potencial na forma de escada. A corrente é medida duas vezes: uma amostrada antes da aplicação do pulso e outra imediatamente após o final do pulso. Assim, a diferença entre as correntes é plotada em função do potencial aplicado, conforme apresentado na FIGURA 6.

FIGURA 6: FORMA DE PERTURBAÇÃO DO POTENCIAL E SINAL FARADÁICO OBTIDO PELA TÉCNICA DE DPV.



FONTE: Princípios de análise instrumental.(60)

Existem, também, algumas estratégias que possibilitam a melhora da detectabilidade dos métodos voltamétricos. Para isso, os métodos de redissolução são amplamente utilizados, pois anterior a eles, existe a etapa de pré-concentração do analito sobre a superfície do eletrodo. Logo após, a etapa de medida é realizada em forma de varredura, com aplicação de uma técnica voltamétrica, sendo normalmente empregadas as técnicas pulsadas.

Os métodos de redissolução podem ser aplicados de três maneiras distintas, dependendo do processo de oxirredução a ser investigado:

- **Redissolução anódica:** a pré-concentração do analito é realizada pela aplicação de um potencial, com a intenção de que ocorra a redução das espécies na superfície do eletrodo. Em seguida, é realizada a varredura do potencial (redissolução), pela aplicação de um potencial no sentido positivo (anódico), em que ocorre a oxidação das espécies;

- **Redissolução catódica:** a pré-concentração é realizada pela da aplicação de um potencial, com a intenção de que ocorra a oxidação das espécies. A redissolução é realizada pela aplicação de um potencial no sentido negativo (catódico), para redução do analito pré-concentrado.

- **Redissolução absorptiva:** a etapa de pré-concentração é realizada sem a aplicação de potencial, de maneira espontânea, por adsorção das espécies no eletrodo. A etapa de redissolução pode ser realizada pela aplicação de um potencial no sentido negativo (redução) ou positivo (oxidação), dependendo do analito a ser determinado(55)(61,62).

1.5 MÉTODOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO PARA ÍONS METÁLICOS

Os métodos de pré-concentração são frequentemente necessários para as análises de traços e íons em solução aquosa. Muitas vezes os métodos analíticos instrumentais não possuem boa seletividade e/ou sensibilidade, ou não estão livres de interferentes provenientes da amostra acarretando efeitos de matriz. Apesar disto, métodos analíticos não devem ser desconsiderados, mas deve sim haver outra abordagem química que contorne este inconveniente, para desenvolver metodologias que atendam às necessidades amostrais existentes.

As técnicas químicas utilizadas na pré-concentração podem proporcionar, em muitos casos, isolamento de analitos, bem como o enriquecimento da substância a ser analisada, que por aumento da concentração auxiliam na minimização dos efeitos de matriz e podem, muitas vezes, levar a aplicação de técnicas mais simples na análise final, facilitando sistemas automatizados.

Os métodos de pré-concentração podem ser aplicados de diversas maneiras distintas, sendo as principais exemplificadas a seguir(62):

- **Evaporação do solvente:** é um dos métodos mais simples de pré-concentração e se trata apenas da redução da quantidade de solvente presente na amostra, pelo aumento da temperatura ou pressão da mesma, que acarreta na evaporação deste solvente. É importante salientar que para que este método seja eficiente é necessário que o solvente possua temperatura de ebulição inferior à da substância a ser analisada, para que a mesma não seja reduzida ou sofra qualquer tipo de degradação durante seu processamento. Apesar da facilidade e simplicidade deste método, existem alguns contratempos que podem ocorrer durante a sua

execução, como a cristalização fracionada de resíduos microscópicos não homogêneos presentes na amostra, durante seu resfriamento, amplificando assim os efeitos de matriz que deveriam ser minimizados.

- **Eletrodeposição:** se trata da deposição de metais em cátodos de mercúrio, seguida da destilação do mercúrio para produzir os metais concentrados, ou da análise anódica por stripping que combina a eletrodeposição de metais em um cátodo de mercúrio (passo de concentração) com uma medida de corrente quando o eletrodo de mercúrio é submetido a uma varredura de potencial na direção anódica e o metal concentrado é oxidado. Em alguns casos, pré-concentração pode ser realizada preparando uma célula galvânica, utilizando a solução de amostra com um eletrodo inerte em uma célula e um eletrodo de um metal mais eletropositivo na segunda célula. A deposição espontânea dos íons da amostra ocorre quando os dois eletrodos estão em curto e as soluções são unidas por uma ponte salina. É um método vantajoso por necessitar de poucos reagentes e possuir instrumentação simples, porém a principal desvantagem é que a mesma, em geral, é muito lenta, além do fato de que se for necessário a utilização de correntes elevadas através da solução, para acelerar a deposição, pode ocorrer a evolução de gases e depósitos que atrapalham a deposição dos metais.

- **Extração líquido-líquido:** é um dos métodos de pré-concentração mais utilizados. Nele, um solvente imiscível em água e uma solução aquosa contendo os íons metálicos complexados são postos em contato. Normalmente, o agente complexante forma um quelato não iônico ou neutro, que é mais solúvel no solvente orgânico do que na água e o resultado é uma extração do metal da água para o solvente orgânico. O procedimento é simples e pode ser utilizado tanto como um método de separação quanto como um método de concentração.

- **Adsorção superficial:** se refere à acumulação do analito em uma interface e ocorre com os mais variados tipos de interface, como: gás-sólido, solução-sólido, solução-gás, entre outros. É um fenômeno de superfície que se relaciona com a tensão superficial das soluções. Alguns sólidos apresentam a capacidade de reter moléculas em sua superfície e isto pode ser bastante acentuada no caso de materiais

porosos ou com grupamentos funcionais compatíveis ao eletrodo. As forças envolvidas podem variar desde as de natureza puramente física (adsorção física) até as de natureza química (adsorção química). Dessa forma, a capacidade de adsorção pode variar enormemente com o material adsorvido, um soluto pode ser adsorvido seletivamente de uma mistura, por exemplo.

- **Precipitação:** é um dos métodos analíticos de pré-concentração mais antigos existentes, baseado na precipitação total do analito sucedida da separação destes precipitados da solução contendo a amostra. É um método simples, porém é necessário que se encontrem reagentes de precipitação específicos e para minimizar a co-precipitação. No caso de co-precipitação, o analito deve passar por uma etapa de purificação. Quando se formam precipitados em soluções excessivamente diluídas, fatores podem contribuir para a falta de recuperação quantitativa além da solubilidade do precipitado. O tamanho de partícula do precipitado pode ser muito pequeno e/ou as partículas podem passar através do filtro a menos que seja usado muito cuidado. Pode se formar uma solução supersaturada e as partículas podem não se formar. Uma das maneiras mais fáceis de superar estes problemas é adicionar um íon transportador ou co-precipitado que não só se precipite, mas ajude na recuperação do íon de interesse.

- **Troca iônica:** Neste método, uma das principais vantagens é o fato de o analito poder ser imobilizado em algum tipo de substrato sólido, proporcionando, portanto, a extração da espécie de interesse da solução. Este método fornece uma forma de pré-concentração bastante universal, pois os íons podem ser analisados diretamente sobre a matriz sólida sem a necessidade da separação do mesmo, ou então, os íons podem ser eluídos para a análise da solução. A troca iônica é capaz de recuperar íons hidratados, complexos carregados e componentes de solução complexados por ligantes lábeis. A eficiência da recuperação depende da razão de distribuição do íon sobre o material de permuta iônica e das constantes de estabilidade dos complexos presentes na solução

1.6 CHUMBO

O chumbo é um metal macio, maleável e com baixa condutividade elétrica, possui coloração branca azulada, porém em contato com o ar adquire coloração acinzentada devido à oxidação deste metal e conseqüente formação de óxidos em contato com outros elementos. É amplamente utilizado na construção civil, em baterias e para proteção contra Raios-X. Forma liga com outros metais, como por exemplo Pb/Sb, usada em munições de espingarda, em soldaduras, revestimentos de cabos elétricos(63).

Os sais de chumbo são considerados mais tóxicos do que o chumbo metálico ou outros compostos de chumbo, devido ao fato de serem solúveis em meio ácido. Por este motivo, pode ser facilmente absorvido no estômago, podendo causar intoxicações, que podem causar efeitos nocivos ao sangue, medula óssea, rins, sistema nervoso central e periférico. Pode acarretar também em efeitos no sangue, medula óssea, sistema nervoso central e periférico e rins, resultando em anemia, encefalopatia, dores de cabeça, dificuldade de concentração e memorização, depressão, tonturas, sonolência, fadiga, irritabilidade, cólicas abdominais e dores musculares, dores nos ossos e articulações, insuficiência renal, hipertensão, entre outros(64).

Segundo a resolução de número 430/2011 do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), o limite máximo tolerável de chumbo em águas de efluentes, é de $0,5 \text{ mg L}^{-1}$ (65) ($2,41 \times \mu\text{mol L}^{-1}$). Para determinação de íons Pb^{2+} nestes e em outros tipos de amostra, a utilização a técnica de voltametria de pulso diferencial é bastante difundida na literatura. Um exemplo disto é o trabalho apresentado por Duinker e colaboradores(66), no qual foi realizada a determinação e especiação de íons Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} e Cu^{2+} em amostras de águas do rio Reno e do Mar do Norte utilizando um eletrodo de gota suspensa de mercúrio tipo Kemula.

Outra análise realizada por esta técnica foi proposta por Lin e colaboradores(67), na qual os autores utilizaram um eletrodo de carbono vítreo modificado com nanofios de $\text{Mo}_6\text{S}_9\text{-xI}_x$ na construção de um sensor para determinação simultânea de íons Pb^{2+} , Cd^{2+} e Cu^{2+} em amostras de água de torneira, e também segundo os estudos de Teng e colaboradores(68), que propuseram um novo método

para determinação de Pb^{2+} em molhos de soja pela modificação de eletrodos de carbono impresso com multicamadas de grafeno.

É interessante ressaltar que embora a determinação de íons Pb^{2+} seja reportada empregando técnicas voltamétricas em paralelo ao uso de EQM, a utilização de NTTi-H como espécie modificadora do eletrodo para essa aplicação ainda não é reportada na literatura. Por esse motivo, este material foi avaliado visando a pré-concentração e determinação do analito mencionado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Construir e avaliar um eletrodo de pasta de carbono modificado com NTTi-H para determinação de íons chumbo em matrizes aquosas.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar nanotubos de titanato pelo método hidrotérmico;
- Caracterizar morfologicamente e estruturalmente os NTTi-H;
- Desenvolver um sensor eletroquímico para a determinação de íons Pb^{2+} , utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com NTTi-H;
- Otimizar os parâmetros experimentais na pré-concentração e determinação de íons Pb^{2+} .
- Avaliar a potencialidade do sensor eletroquímico proposto, a partir da determinação de íons chumbo em matrizes aquosas;

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 REAGENTES

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

TABELA 1: REAGENTES UTILIZADOS NOS EXPERIMENTOS

REAGENTE	FÓRMULA QUÍMICA	MARCA	GRAU DE PUREZA
Ácido clorídrico P.A.	HCl	AppliChem Panreac	35%
Hidróxido de sódio	NaOH	Emsure	99%
Dióxido de titânio	TiO ₂ (anatase)	Sigma Aldrich	99%
Ácido acético P.A.	CH ₃ COOH	Dinâmica	99,7%
Acetato de Sódio	CH ₃ COONa	Vetec	99%
Grafite	C	Sigma Aldrich	99%
Oleo Mineral (nujol)	-----	Sigma Aldrich	---

3.2 SÍNTESE DOS NTTi-H

A síntese dos nanotubos foi realizada utilizando rota semelhante à proposta por Kasuga e colaboradores(29), por meio da reação hidrotérmica de TiO₂ em meio alcalino. Para isso foram pesados aproximadamente 470 mg de TiO₂ anatase Sigma Aldrich, essa massa foi adicionada à solução de NaOH $10,0 \text{ mol L}^{-1}$ em recipiente de

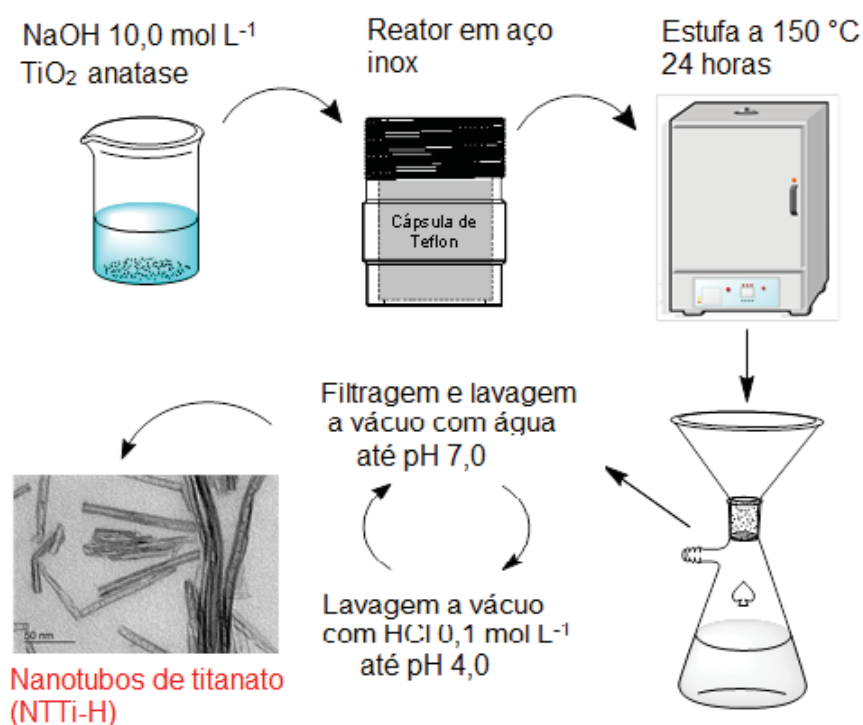
Teflon que foi submetido à agitação ultrassônica por 30 minutos para homogeneização e então colocado em reator de aço inoxidável (FIGURA 7) na temperatura de 150°C em estufa, na qual foi mantido por 24h.

FIGURA 7: IMAGEM DO REATOR UTILIZADO NA SÍNTESE HIDROTÉRMICA



FONTE: A autora

FIGURA 8: ESQUEMA ILUSTRATIVO DA ROTA UTILIZADA PARA A OBTENÇÃO DOS NTTi-H



FONTE: A autora

Após o término da síntese, o material foi lavado com água destilada até pH 7,0, solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ até pH 4,0, água destilada até pH 7,0 novamente e então seco em estufa a 50°C.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DOS NTTi-H

3.2.1 MEDIDAS DE DIFRATOMETRIS DE RAIOS-X

A caracterização do material foi realizada por difratometria de raios X em equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação CuK α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e operando com voltagem de 40 kV e corrente de 30 Ma no intervalo de 3 a 70°. Para as amostras foi utilizado o material obtido após a síntese, sem preparo prévio, em amostrador de alumínio.

3.2.1 MEDIDAS DE MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As imagens de microscopia eletrônica de varredura, foram obtidas em Microscópio Eletrônico de Varredura de alta resolução FEI, modelo Quanta 450, com fonte de elétrons FEG (*field emission gun*), que possui resolução de 1 nm. Para as amostras foi utilizado o material obtido após a síntese, sem preparo prévio, em porta amostra de alumínio com auxílio de fita de cobre, na qual a amostra foi aderida.

3.2.1 MEDIDAS DE MICROSCÓPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão, foram obtidas em equipamento JEOL JEM 1200, em potência de 120 kV. Para as amostras o material obtido após a síntese foi solubilizado em água bidestilada na proporção de 1,0 mg mL⁻¹ e colocado em banho de ultrassom por 30 minutos para melhor homogeneização. Para as análises as amostras foram preparadas, com auxílio de uma micropipeta, uma gota foi adicionada à tela de cobre a qual foi previamente revestida com um filme de carbono amorfo.

Todas as caracterizações foram realizadas utilizando o parque instrumental presente no Departamento de Química/UFPR e no Centro de Microscopia da UFPR.

3.3 CONSTRUÇÃO DO ELETRODO QUIMICAMENTE MODIFICADO COM NTTi-H

Na confecção dos eletrodos quimicamente modificados (EQM) foi empregada a preparação da pasta de carbono modificada a partir da mistura homogênea de diferentes proporções em massa previamente definidas entre o material (modificador), pó de grafite (fase condutora) e óleo mineral (fase aglutinante). Esta pasta foi preparada pela homogeneização das diferentes proporções de grafite, nujol e modificador em hexano com auxílio de um agitador magnético até evaporação deste

solvente. Esta pasta foi embutida em um suporte para o eletrodo, que consiste de um tubo de PVC com diâmetro interno de 3 mm e contém no interior uma haste de cobre, que serve para compactação da pasta e como contato elétrico, como ilustrado na FIGURA 9.

Figura 9: COMPONENTES UTILIZADOS PARA A CONSTRUÇÃO DOS ELETRODOS DE PASTA DE CARBONO



FONTE: A autora

LEGENDA: (1) Contato elétrico

(2) Suporte do eletrodo

(3) Pasta de Carbono

(4) Eletrodo quimicamente modificado

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

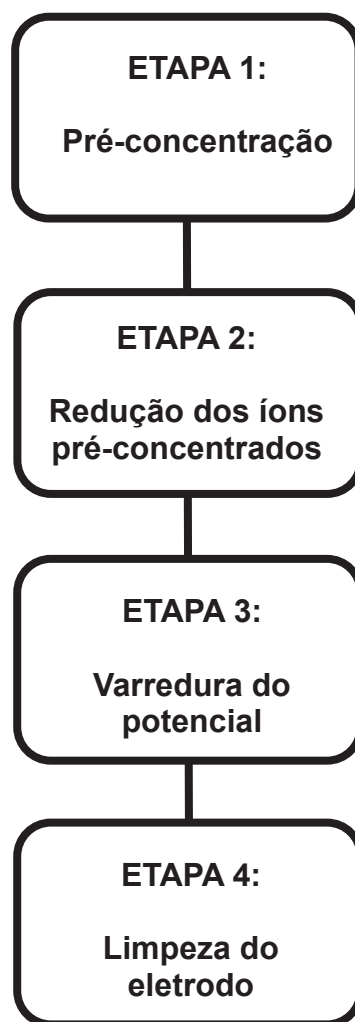
A caracterização dos dispositivos eletroquímicos foi efetuada pela técnica de voltametria cíclica. Esta medida foi realizada com equipamento potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 128N gerenciado pelo software NOVA 1.11 para coleta de dados. A célula eletroquímica foi constituída por um sistema de três eletrodos, na qual o EQM e o eletrodo não modificado foram empregados como eletrodo de trabalho, o eletrodo de Ag/AgCl em solução de KCl 3,0 mol L⁻¹ atuou como eletrodo de referência e o eletrodo de platina como auxiliar (contra-eletrodo). A pré-concentração foi feita em circuito aberto, em solução aquosa (pH = 5,0) contendo íons Pb²⁺ em concentração 1,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ por 90 s e para a etapa de DPV utilizou-se

solução de tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,75$), amplitude de pulso de 75 mV , tempo de pulso de 50 ms e velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

3.5 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO ELETROQUÍMICO DO ELETRODO CONSTRUÍDO

Para a investigação da potencialidade do EQM em pré-concentrar íons metálicos Pb^{2+} foi adotado um procedimento experimental envolvendo várias etapas, as quais estão resumidas segundo o esquema apresentado na FIGURA 10.

FIGURA10: ESQUEMA DAS ETAPAS ENVOLVIDAS NO PROCESSO DE AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE DO EQM FRENTE AOS ÍONS METÁLICOS



FONTE: A autora

Etapa 1: O eletrodo de trabalho foi colocado em uma solução contendo a espécie de interesse utilizada para a pré-concentração, em condições de potencial de circuito aberto, durante 60 segundos. Na pré-concentração as soluções que continham as espécies de interesse possuíam concentração de $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Etapa 2: Imediatamente após a etapa anterior, o eletrodo foi lavado com água deionizada e transferido para uma solução contendo o eletrólito suporte (tampão acetato/ácido acético, pH (4,75) para a realização da medida, sendo submetido à aplicação de um potencial de -1,0 V durante 60 segundos, para promover a redução dos íons Pb^{2+} pré-concentrados na superfície do eletrodo.

Etapa 3: Foi realizada a varredura de potencial (redissolução) para valores mais positivos visando a ocorrência de reações anódicas das espécies previamente reduzidas na superfície do eletrodo. Aplicou-se a técnica de voltametria de pulso diferencial com intervalo de potencial de - 0,8 V a 0,2 V e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Etapa 4: Após a etapa 3, o eletrodo foi transferido para uma solução de limpeza de ácido clorídrico (HCl) $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por 5 minutos. Esta etapa teve como objetivo promover a remoção de íons que eventualmente não tenham sido retirados na etapa de redissolução. Contudo, diversas soluções e/ou estratégias podem ser utilizadas para a remoção dos cátions adsorvidos. Como não foi verificada a ineficiência desta etapa, não houve a necessidade de renovação da superfície do eletrodo.

3.6 ESTUDOS DE AVALIAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS PARA PRÉ CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Pb^{2+}

A fim de se comparar a atividade eletroquímica dos diferentes materiais que poderiam ser utilizados para a modificação do EQM foram confeccionados os eletrodos com 25% de NTTi-H, 25% de NTTi-H tratados em ultrassom de ponteira por 30 minutos, contendo 25% TiO_2 anatase e apenas pasta de carbono. A pré-concentração foi feita em circuito aberto, em solução aquosa (pH = 5,0) contendo íons Pb^{2+} em concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ por 20 minutos e para a etapa de DPV utilizou-

se solução de tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,75$), amplitude de pulso de 75 mV , tempo de pulso de 50 ms e velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} .

3.7 OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS

Os parâmetros analíticos estudados para o emprego dos NTTi-H na determinação voltamétrica de íons Pb^{2+} foram estudados o tempo de pré-concentração, a quantidade de material modificador, o pH de pré-concentração, pH da solução de leitura e os parâmetros da técnica como amplitude de pulso de potencial, tempo de pulso de potencial e velocidade de varredura. As medidas eletroquímicas foram realizadas como mostrado anteriormente no esquema da FIGURA 12 e para isso foi utilizada a técnica de voltametria de pulso diferencial em equipamento potenciostato/ galvanostato Autolab PGSTAT 128N gerenciado pelo software NOVA 1.11 Como eletrodos de referência e auxiliar foram utilizados um eletrodo de Ag/AgCl ($\text{KCl } 3,0 \text{ mol L}^{-1}$) e um eletrodo de platina, respectivamente.

3.7.1 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

O tempo de pré-concentração foi estudado para os períodos de 0 a 180 s. A pré-concentração dos íons Pb^{2+} foi realizada em circuito aberto, com a utilização de um EQM com 25% de NTTi-H em solução de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ aquosa ($\text{pH } 5,0$), e para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 4,75$), amplitude de pulso de 75 mV , tempo de pulso de 50 ms velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} .

3.7.2 OTIMIZAÇÃO DA QUANTIDADE DE MODIFICADOR

Os estudos da quantidade de modificador foram realizados pela confecção de EQM com diferentes porcentagens de NTTi-H (0, 5, 15, 25 e 35%) (m/m). A pré-concentração foi feita em circuito aberto, em solução aquosa ($\text{pH} = 5,0$) contendo íons

Pb²⁺ em concentração 1,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ por 90 s e para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético 0,2 mol L⁻¹ (pH = 4,75), amplitude de pulso de 75 mV, tempo de pulso de 50 ms e velocidade de varredura de 25 mVs⁻¹.

3.7.3 OTIMIZAÇÃO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE

Para avaliação do efeito do pH do eletrólito suporte na performance da interação do eletrodo modificado com NTTi-H com os íons Pb²⁺ foram preparadas soluções com diferentes valores de pH (3,0 - 8,0) em solução acetato/ácido acético. A pré-concentração foi feita em circuito aberto, com a utilização de EQM com 25% de NTTi-H em solução aquosa (pH = 5,0) contendo íons Pb²⁺ em concentração 1,5 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ por 90 s e para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético 0,2 mol L⁻¹ (pH = 4,75), amplitude de potencial de 75 mV, tempo de pulso de 50 ms e velocidade de varredura de 25 mVs⁻¹.

3.7.4 OTIMIZAÇÃO DO pH DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Para estudo do efeito do pH de pré-concentração na performance da interação do eletrodo modificado com NTTi-H com os íons Pb²⁺ foram preparadas soluções contendo íons Pb²⁺ de concentração 1,5 x 10⁻⁴ em acetato/ácido acético para valores de pH entre 3,0 e 6,0 e em solução acetato de sódio para valores de pH de 6,0 e 7,0. A pré-concentração foi realizada em circuito aberto, com a utilização de um EQM com 25% de NTTi-H durante 90 s e para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético 0,2 mol L⁻¹ (pH = 5,0), amplitude de potencial de 75 mV, tempo de pulso de 50 ms e velocidade de varredura de 25 mVs⁻¹.

3.7.5 OTIMIZAÇÃO DA AMPLITUDE DE PULSO

As otimizações da amplitude de pulso foram estudadas para os valores entre 5 a 150 mV. Para a realização destes estudos os íons Pb^{2+} foram pré-concentrados em circuito aberto, com a utilização de EQM com 25% de NTTi-H em solução de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato/ácido acético (pH = 6,0) por 90 s e para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,0), tempo de pulso de 50 ms e velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} .

3.7.6 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE PULSO

Os estudos de tempo de pulso foram realizados para os valores de 25 a 125 ms. Para a realização destas otimizações os íons Pb^{2+} foram pré-concentrados em circuito aberto, com a utilização de EQM com 25% de NTTi-H em solução de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato/ácido acético (pH = 6,0) por 90 s e para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,0), amplitude de pulso de 75 mV, e velocidade de varredura de 25 mVs^{-1} .

3.7.7 OTIMIZAÇÃO DA VELOCIDADE DE VARREDURA

Para avaliação da velocidade de varredura foram estudadas as velocidades de 6 a 26 mVs^{-1} . A pré-concentração foi feita em circuito aberto, com a utilização de EQM com 25% de NTTi-H em solução contendo íons Pb^{2+} em concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato/ácido acético (pH = 6,0) por 90 s e para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,0), amplitude de pulso de 75 mV e tempo de pulso de 50 ms.

3.8 ESTUDOS DE REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE

Para os testes de repetibilidade e reprodutibilidade do EQM, foram realizadas as pré-concentrações em circuito aberto, com a utilização de EQM com 25% de NTTi-H em solução contendo íons Pb^{2+} de concentração $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato/ácido acético ($pH = 6,0$) por 90s. Para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ($pH = 5,0$) como eletrólito suporte, amplitude de pulso de 75 mV, tempo de pulso de 100 ms e velocidade de varredura de 15 mV s^{-1} .

Os estudos de repetibilidade foram realizados pela confecção de EQM que foi submetido 5 vezes às etapas do estudo analítico, como descrito na seção 3.5. Já para os estudos de reprodutibilidade, foram confeccionados 5 EQM e cada um deles foi submetido às mesmas etapas do estudo analítico citadas anteriormente.

3.9 ESTUDOS DA VALIDAÇÃO DO MÉTODO – CURVA DE CALIBRAÇÃO

A validação do método foi realizada por meio da construção de uma curva de calibração em que foram relacionados os valores obtidos para corrente de pico anódico obtidas para as medidas referentes às pré-concentrações em soluções de diferentes concentrações. Para isto, foram preparadas soluções de concentração entre $7,7 \times 10^{-7}$ e $7,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato/ácido acético ($pH = 6,0$). As pré-concentrações foram realizadas em circuito aberto, com a utilização de EQM com 25% de NTTi-H por 20 minutos e para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ ($pH = 5,0$) como eletrólito suporte, amplitude de pulso de 75 mV, tempo de pulso de 100 ms e velocidade de varredura de 15 mV s^{-1} .

3.10 ESTUDO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO EM AMOSTRA REAL

Os estudos de adição e recuperação foram realizados em amostra de água de torneira fortificada com íons Pb^{2+} de concentração $2,41 \mu\text{mol L}^{-1}$. Após as fortificações, foram realizadas adições de padrão de Pb^{2+} nas soluções, como listadas na Tabela 2.

TABELA 2: VALORES DE CONCENTRAÇÃO DAS SOLUÇÕES DE AMOSTRA REAL PREVIAMENTE FORTIFICADAS COM ÍONS Pb^{2+} EM RELAÇÃO AS ADIÇÕES DE PADRÃO DE Pb^{2+}

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO PADRÃO Pb^{2+}/ $MOL L^{-1}$
0	-----
1	$1,2 \times 10^{-6}$
2	$1,8 \times 10^{-6}$

As pré-concentrações foram realizadas em circuito aberto, com a utilização de EQM com 25% de NTTi-H por 20 minutos e para a etapa de DPV utilizou-se solução de tampão acetato/ácido acético $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,0) como eletrólito suporte, amplitude de potencial de 75 mV, tempo de pulso de 100 ms e velocidade de varredura de 15 mV s^{-1} .

3.11 ESTUDOS CARGA vs CONCENTRAÇÃO – AMOSTRADOR PASSIVO

Os estudos comportamento do EQM com relação à carga e concentração dos íons Pb^{2+} foram realizados pela técnica de voltametria linear no intervalo de - 0,8 V e 0,2 V, velocidade de varredura de 15 mV s^{-1} , com pré tratamento de 60 s para redução em potencial de - 0,8 V. O tempo utilizado para pré-concentração foi de 300 s, com a utilização de um EQM com 25% de NTTi-H e foram utilizadas soluções contendo íons Pb^{2+} na concentração de $7,7 \times 10^{-6}$ – $8,53 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em tampão acetato/ácido acético (pH = 6,0).

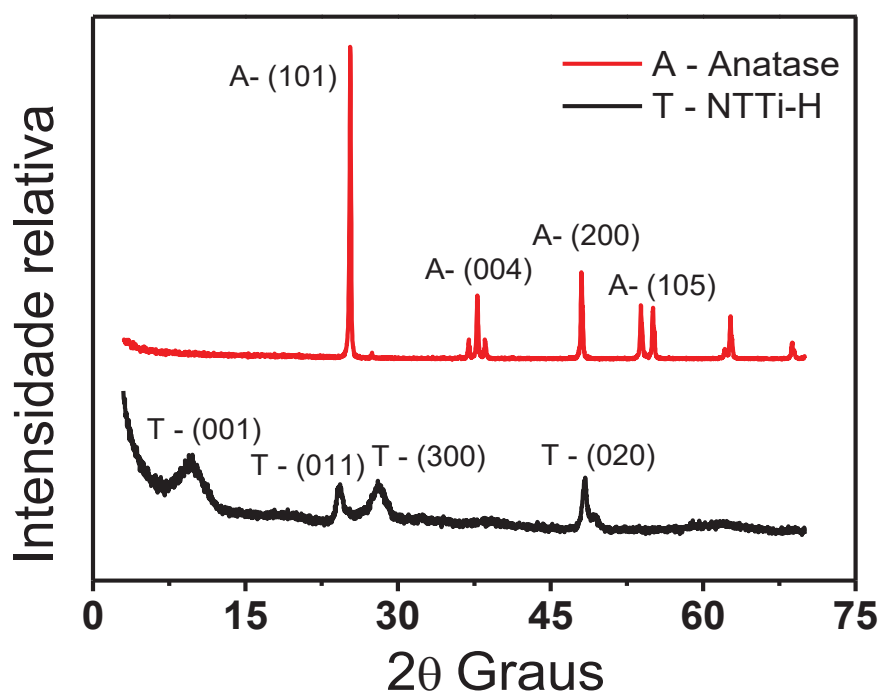
Os valores de carga foram calculados a partir da integral do pico de oxidação do íon Pb^{2+} pelo *software* NOVA 1.11

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA DOS NTTi-H

As medidas de DRX foram realizadas com amostras em pó, em porta amostra de vidro, utilizando *step* de 3 segundos, no intervalo de 3° a 60°. Os difratogramas da FIGURA 13 mostram a alteração da estrutura do material após a realização da síntese hidrotérmica. A FIGURA 11 apresenta os difratogramas obtidos na avaliação do material precursor da reação e do produto após a síntese. Para o material precursor da síntese foram observados os picos característicos do TiO₂ anatase(42), vide FIGURA 11-A, e apresenta comportamento concordante com o óxido de titânio empregado. Já o difratograma obtido para o produto da reação, FIGURA 11-T, são observados picos característicos dos titanatos(42).

FIGURA 11: DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DO A) TiO₂ ANATASE E T) NTTi-H



FONTE: A autora

TABELA 3: PLANOS DE DIFRAÇÃO DO NTTi-H

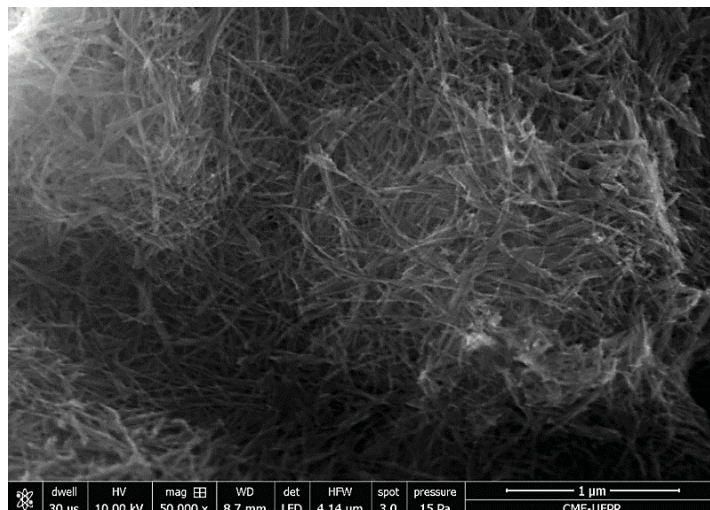
2θ/ GRAUS	INTENSIDADE/ %
9,776	100
24,059	18
27,822	36
48,023	17

FONTE: Sugita e colaboradores(69)

É importante ressaltar também que o alargamento dos picos de difração, como apresentado na FIGURA 11-T, pode estar relacionado ao tamanho nanométrico do material obtido, reforçando a hipótese da obtenção de NTTi-H. O pico de reflexão em $2\theta \sim 10^\circ$ corresponde ao espaço entre as camadas dos nanotubos e os padrões de XRD podem ser atribuídos ao trititanato $(\text{H,Na})_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ com diferentes espaços entre as camadas(23).

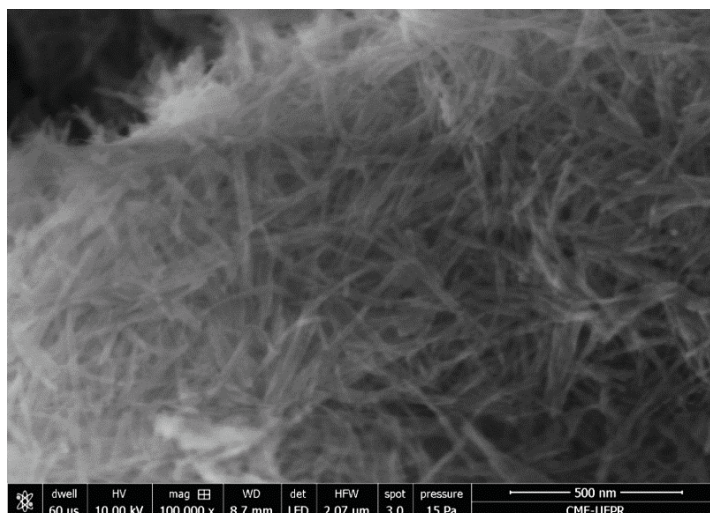
As amostras em pó do material sintetizado foram submetidas a análises de MEV, a fim de avaliar as características superficiais do NTTi-H e conseqüentemente comprovar a eficiência da síntese realizada. As imagens foram obtidas com aumento de 50.000 vezes e 100.000 vezes da superfície das amostras, são representativas para as mesmas e podem ser observadas nas FIGURAS 12 e 13.

FIGURA 12: IMAGEM DE MEV DOS NTTi-H OBTIDOS APÓS SÍNTESE HIDROTÉRMICA REALIZADA DURANTE 24H NA TEMPERATURA DE 150° C – AUMENTO DE 50.000 X



FONTE: A autora

FIGURA 13: IMAGEM DE MEV DOS NTTi-H OBTIDOS APÓS SÍNTESE HIDROTÉRMICA REALIZADA DURANTE 24H NA TEMPERATURA DE 150° C – AUMENTO DE 100.000 X



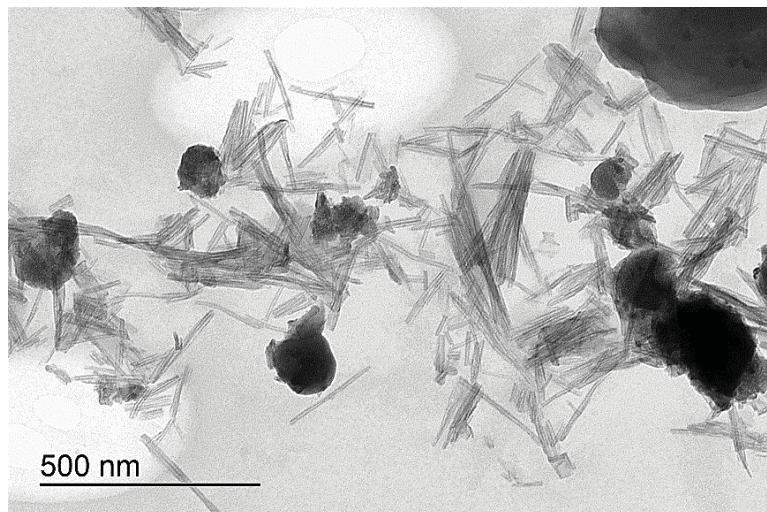
FONTE: A autora

As imagens de MEV exibem a formação de estruturas com configuração de cilindros aglomerados e homogêneos, e apresentam, quanto ao comprimento, ordem

de grandeza coerente com resultados relatados na literatura, como no estudo de Kasuga e colaboradores(70), no qual foram apresentadas nanoestruturas tubulares de até 100 nm de comprimento obtidos após a síntese hidrotérmica. Porém, a forma cilíndrica observada poderia ser referente à formação de outras nanoestruturas possíveis para o material, como fios ou agulhas. Para comprovar a formação efetiva de nanotubos foi realizada a caracterização por microscopia eletrônica de transmissão.

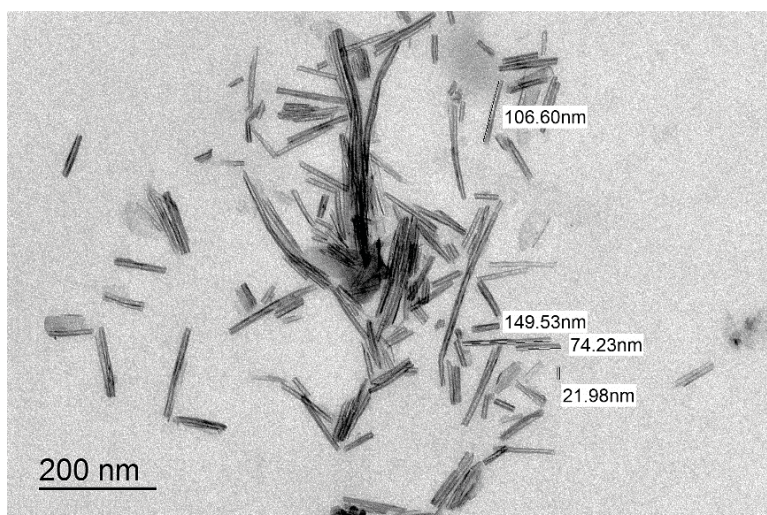
As amostras utilizadas para a obtenção das imagens de MET foram preparadas pela dispersão do sólido em 1,0 mL de água deionizada utilizando banho de ultrassom por 5 minutos para maior homogeneização da dispersão. As imagens mostradas nas FIGURAS 14, 15 ,16 e 17 ilustram a presença de estruturas nanotubulares de titanato de diâmetro de ordem nanométrica, comprovando a formação dos NTTi-H e evidenciando que a síntese realizada foi bem-sucedida. Através da FIGURA 14 também é possível observar a presença de grânulos correspondentes à forma TiO₂ anatase(42) que não foi convertido em NTTi-H durante o processo de síntese.

FIGURA 14: IMAGEM DE MET DOS NTTi-H E DOS GRÂNULOS DE TiO₂ OBTIDOS APÓS SÍNTESE HIDROTÉRMICA E APÓS DISPERSÃO EM ÁGUA DEIONIZADA E BANHO ULTRASSÔNICO POR 5 MINUTOS



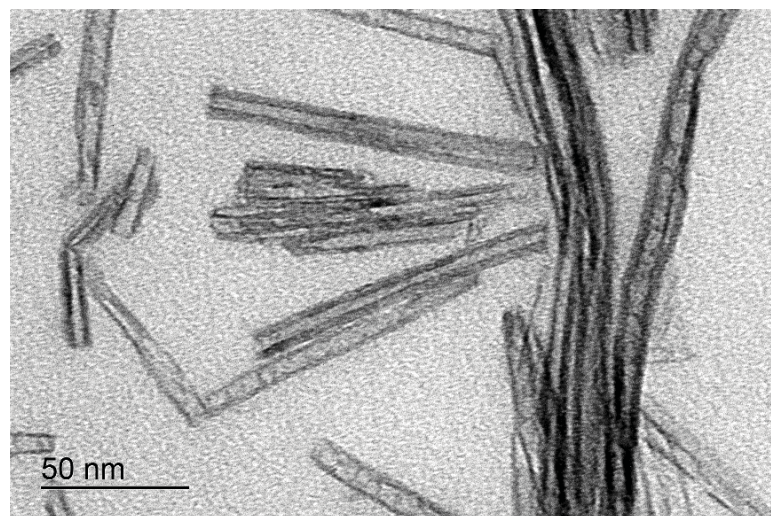
FONTE: A autora

FIGURA 15: IMAGEM DE MET DOS NTTi-H COM DIFERENTES COMPRIMENTOS, OBTIDOS APÓS SÍNTESE HIDROTÉRMICA E APÓS DISPERSÃO EM ÁGUA DEIONIZADA E BANHO ULTRASSÔNICO POR 5 MINUTOS



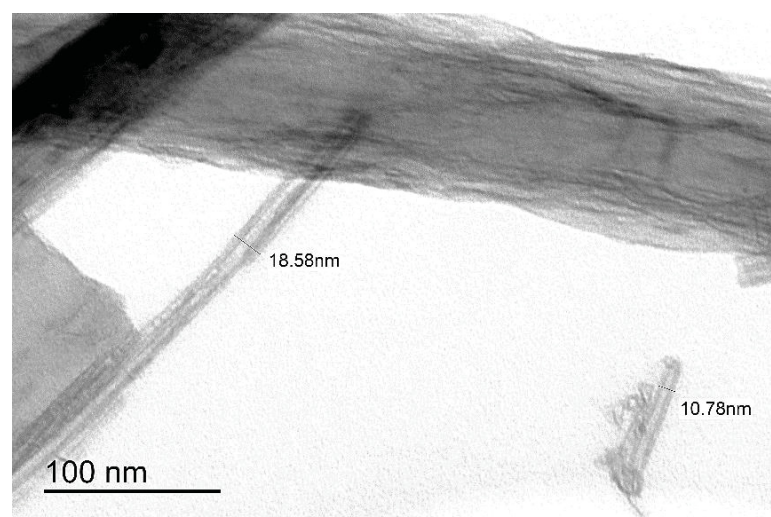
FONTE: A autora

FIGURA 16 IMAGEM DE MET DOS NTTi-H OBTIDOS APÓS SÍNTESE HIDROTÉRMICA E APÓS DISPERSÃO EM ÁGUA DEIONIZADA E BANHO ULTRASSÔNICO POR 5 MINUTOS



FONTE: A autora

FIGURA 17: IMAGEM DE MET DA SÍNTESE HIDROTÉRMICA DE NTTi-H APÓS DISPERSÃO EM ÁGUA DEIONIZADA E BANHO ULTRASSÔNICO POR 5 MINUTOS



FONTE: A autora

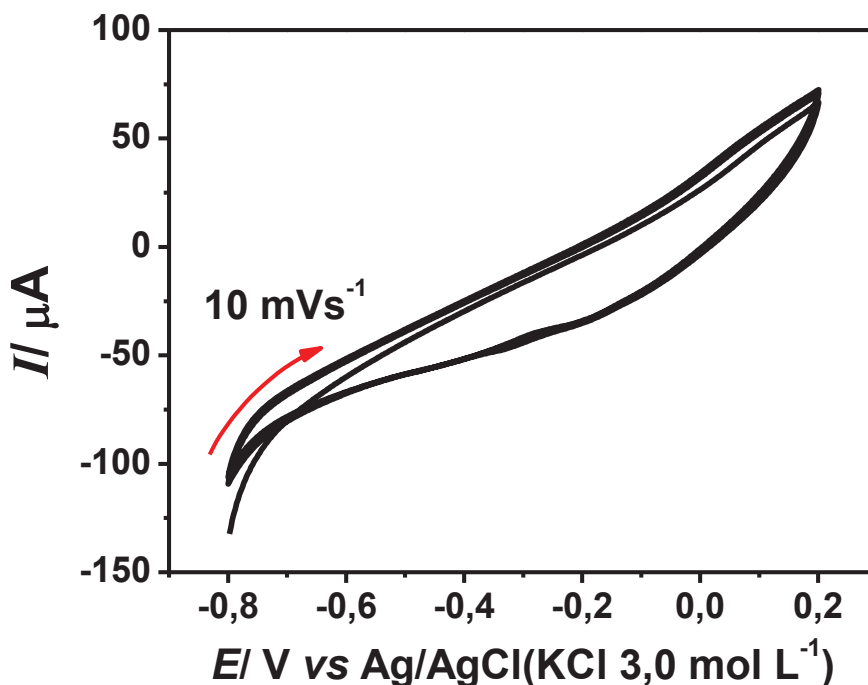
Pode-se observar pela FIGURA 15 a presença de diferentes comprimentos para os nanotubos, resultando em razões de ordem de grandeza de magnitude variada. Acredita-se que isso tenha ocorrido durante o processo de dispersão para preparo da amostra em banho de ultrassom, no qual os NTTi-H, por serem materiais rígidos(14), podem sofrer ruptura através desse processo.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

4.2.1 CARACTERIZAÇÃO POR VOLTAMETRIA CÍCLICA

Após realizada a caracterização morfológica e estrutural dos NTTi-H previamente sintetizados, avaliou-se o comportamento eletroquímico dos mesmos em solução tampão acetato/ ácido acético (pH 4,75) utilizando a técnica de voltametria cíclica. A varredura de potencial foi realizada inicialmente em sentido anódico de - 0,8 V a 0,2 V na velocidade de 10 mV s⁻¹.

FIGURA 18: VOLTAMOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE VOLTAMETRIA CÍCLICA OBTIDO PARA O ELETRODO MODIFICADO COM 25% DE NTTi-H EM SOLUÇÃO DE TAMPÃO ACETATO/ ÁCIDO ACÉTICO pH 4,75



FONTE: A autora

É possível observar pela FIGURA 18 que o voltamograma referente ao comportamento eletroquímico do EQM com NTTi-H não apresenta picos de oxidação e redução para o intervalo de potencial avaliado, o que já era esperado levando em

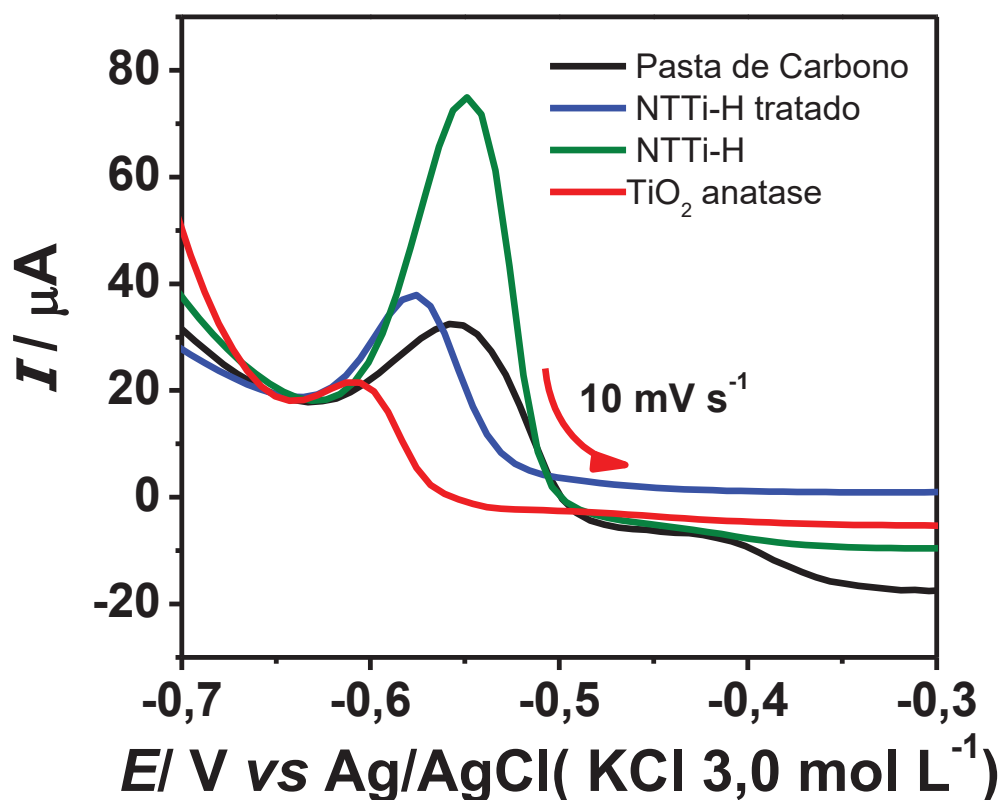
consideração que se trata de uma mistura contendo carbono e NTTi-H. Apetrei e colaboradores(71) investigaram o comportamento eletroquímico de eletrodos contendo pastas de carbono com diferentes tipos de materiais carbonáceos (grafite, microesferas de carbono e nanotubos de carbono), no qual os mesmos não apresentam atividade eletroquímica no intervalo estudado (-0,5 a 1,3V) e foram verificadas apenas baixas correntes de fundo que são geradas devido aos efeitos capacitivos desses materiais. Já os NTTi-H, segundo Chen e colaboradores(72) tratam-se de um material semicondutor (com *band gap* de aproximadamente 4,5 eV) e por esse motivo também não apresentam processos faradaicos no intervalo de potencial estudado.

A partir destes resultados, foi avaliada a potencialidade deste material para a pré-concentração e posterior quantificação de íons Pb^{2+} a partir da construção de um eletrodo de pasta de carbono modificado com os NTTi-H.

4.2.2 COMPARAÇÃO ENTRE OS DIFERENTES MATERIAIS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DOS ÍONS Pb^{2+}

A fim de se comparar a atividade eletroquímica dos diferentes materiais que poderiam ser utilizados para a modificação do EQM foram confeccionados os eletrodos com 25% de NTTi-H, 25% de NTTi-H tratados em ultrassom de ponteira por 30 minutos, contendo 25% TiO_2 anatase e apenas pasta de carbono. Os eletrodos foram deixados em solução Pb^{2+} $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ durante 20 minutos e então submetidos às etapas de voltametria de pulso diferencial, como explicados anteriormente. Os resultados destes procedimentos são apresentados na FIGURA 19.

FIGURA 19: VOLTAMOGRAMA DO PROCEDIMENTO DE VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL OBTIDO PARA OS ELETRODOS MODIFICADOS COM 25% DE NTTi-H, 25% NTTi-H TRATADO, 25% DE TiO₂ E NÃO MODIFICADO PRÉ-CONCENTRADOS EM SOLUÇÃO DE Pb²⁺ 1,5 x 10⁻⁴ MOL L⁻¹ POR 20 MIN (N=3).



FONTE: A autora

A partir dos voltamogramas acima, foi possível observar que o eletrodo que apresentou melhor resultado foi o EQM com NTTi-H sem tratamento em ultrassom.

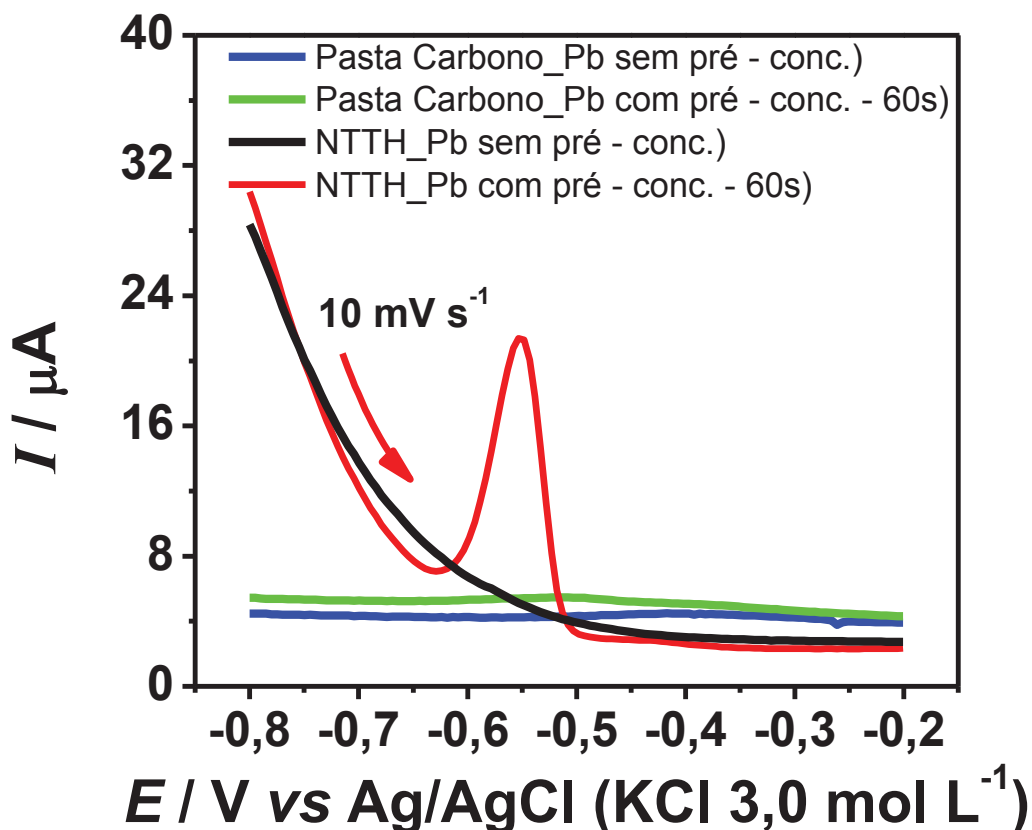
Observou-se também que o EQM com NTTi-H tratado mostrou resultado de corrente, referente à pré-concentração do analíto em questão, muito parecido com o eletrodo não modificado. Este resultado pode indicar que a adsorção que ocorre durante a pré-concentração, se dá preferencialmente pela interação entre os íons Pb²⁺ e as hidroxilas presentes nas paredes externas dos NTTi-H o que vai de acordo com o, já mencionado, estudo de Madarász e colaboradores(42) que indica a presença diferentes sítios de adsorção nos nanotubos, adsorção rápida para sítios superficiais

e pelas suas extremidades, e com adsorção lenta para regiões internas devido à dificuldade de acesso dos íons. Desta forma, os NTTi-H tratados que apresentam maior quantidade de regiões para troca iônica, apresentou valores de corrente de pico anódico com amplitude de cerca de metade do valor encontrado para os NTTi-H que não foram submetidos ao tratamento.

4.2.3 AVALIAÇÃO DA POTENCIALIDADE NA DETERMINAÇÃO DE ÍONS CHUMBO POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

Estudos preliminares foram conduzidos utilizando um EPC modificado com 25% de NTTi-H. A FIGURA 20 apresenta os voltamogramas de pulso diferencial obtidos para o eletrodo modificado e não modificado com NTTi-H em solução de tampão acetato/ácido acético (pH 4,75), tempo de pré-concentração de 60 s, em solução contendo íons Pb^{2+} de concentração $1,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ (pH = 5,0), potencial de redução de - 0,8 V, varredura no sentido anódico no intervalo de potencial de -0,8 V a - 0,2 V e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

FIGURA 20: VOLTAMOGRAMA DE PROCESSO DE PULSO DIFERENCIAL PARA OS ELETRODOS NÃO MODIFICADOS E MODIFICADOS COM 25% NTTi-H, COM E SEM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM SOLUÇÃO Pb^{2+} $1,5 \times 10^{-4}$ MOL L^{-1} POR 60 s (N=3)



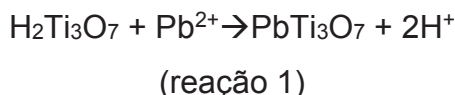
FONTE: A autora

Observa-se que, para o eletrodo de pasta de carbono não modificado não há presença de processo faradaico significativo correspondente a oxidação dos íons Pb^{2+} previamente incorporados à superfície do eletrodo na etapa de pré-concentração, indicando que o eletrodo não modificado não se mostra eficiente para a pré-concentração do íon estudado, sob condições de circuito aberto.

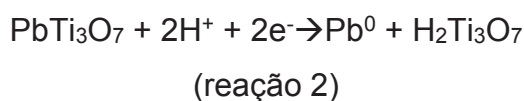
Em contrapartida, o eletrodo de pasta de carbono modificado com NTTi-H apresenta pico de oxidação em $-0,55$ V referente à oxidação dos íons Pb^{2+} evidenciando a capacidade do modificador em adsorver íons Pb^{2+} .

Segundo Madarász e colaboradores(42), os NTTi-H apresentam promissora capacidade de atuar como um trocador iônico. Suas estruturas lamelares feitas de óxido de titânio (TiO_6) em forma octaédrica resultam em um esqueleto nanotubular carregado negativamente, em que essas cargas negativas são compensadas por cátions localizados na superfície, nas extremidades e entre as camadas do nanotubo.

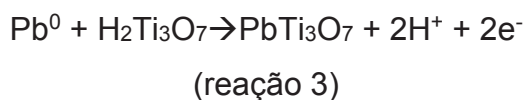
Por esse motivo, acredita-se que o eletrodo quimicamente modificado com NTTi-H apresenta uma alternativa para a incorporação e consequente detecção de íons em solução aquosa devido aos grupamentos OH⁻ localizados entre as nanofolhas de titanato, e ao mecanismo de troca iônica que ocorre entre os íons H⁺ e os íons Pb²⁺ presentes na solução(41)(73,74)(74). A reação estequiométrica esperada para esse processo foi proposta segundo o trabalho de Madarász e colaboradores(42):



Durante a etapa posterior à pré-concentração, quando o potencial de redução (-0,8 V) foi aplicado, o chumbo da espécie PbTi₃O₇ foi reduzido à chumbo metálico na superfície do eletrodo. De acordo com o estudo realizado por Agustini e colaboradores(75) em que foi apresentada a reação para redução de Pb²⁺ em um EQM com nanoestruturas de bismuto suportadas em biochar, foi proposta a reação de redução para este analito em NTTi-H, como mostrado a seguir:



Após essa etapa, o eletrodo passou por uma varredura de potencial (de - 0,8 a 0,2 V) em que o chumbo sofreu oxidação em aproximadamente - 0,5 V, de acordo com a reação proposta também baseada no trabalho de Agustini e colaboradores(75):



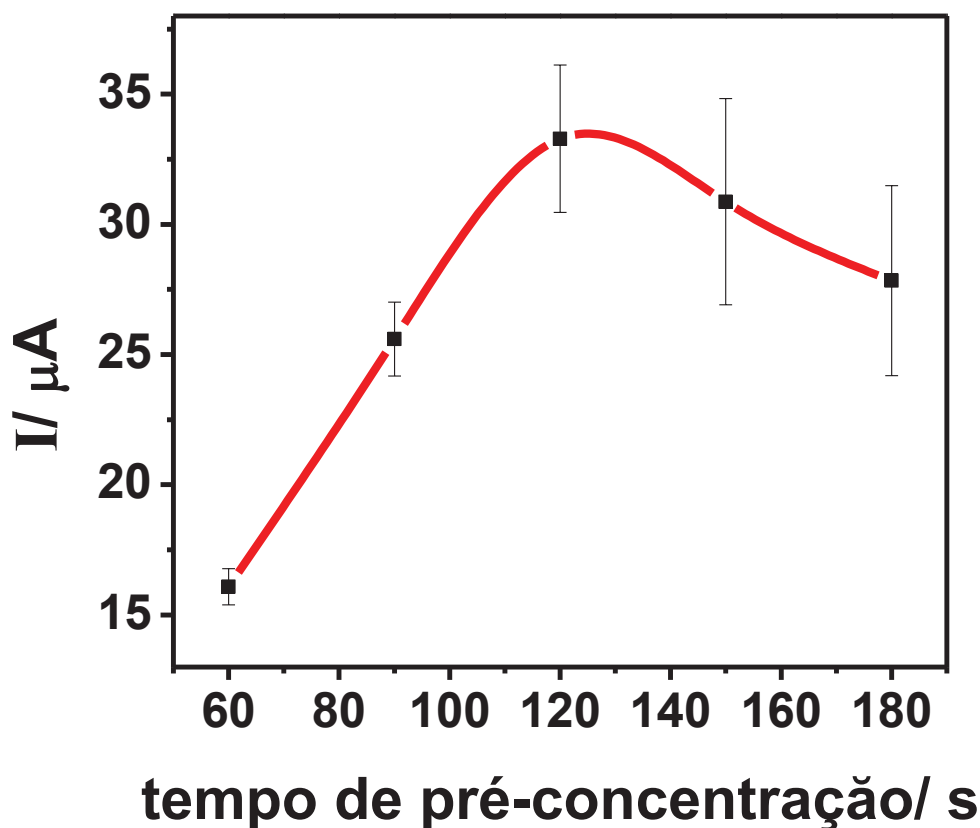
Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se sugerir que a determinação de íons chumbo utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com NTTi-H se mostrou promissora quando realizada em circuito aberto, devido a isso os estudos seguintes foram realizados no intuito de otimizar o processo buscando a maior sensibilidade e detectabilidade para o método.

4.3 AVALIAÇÃO DOS TEMPOS DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Os estudos de tempo de pré-concentração, foram realizados utilizando um EPC modificado com 25% em massa de NTTi-H em solução de Pb^{2+} de concentração $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,0) e como solução eletrolítica tampão acetato/ácido acético (pH 4,75), potencial de redução de - 0,8 V, varredura no sentido anódico no intervalo de potencial de - 0,8 V a - 0,2 V e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

A FIGURA 21 mostra os valores de corrente de pico anódico obtidos para os diferentes tempos utilizados na etapa de pré-concentração.

FIGURA 11: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDAS UTILIZANDO UM EPC MODIFICADO COM 25% DE NTTi-H PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} DURANTE 60 s EM SOLUÇÃO $1,0 \times 10^{-4} \text{ MOL L}^{-1}$ (pH = 5,0) (N = 3)



FONTE: A autora

Ao realizar a análise dos valores de corrente juntamente com seus desvios, notou-se o crescimento desses valores até 90 s, a partir desse valor houve aumento

acentuado da incerteza nas medidas, que pode ser associada à problemas com a reprodutibilidade do eletrodo.

Outro comportamento a ser observado se refere à estabilização dos valores de corrente para maiores valores de tempo de pré-concentração, fato que mostra indícios de um evidente equilíbrio entre os íons adsorvidos aos sítios de NTTi-H do eletrodo e os íons presentes em solução.

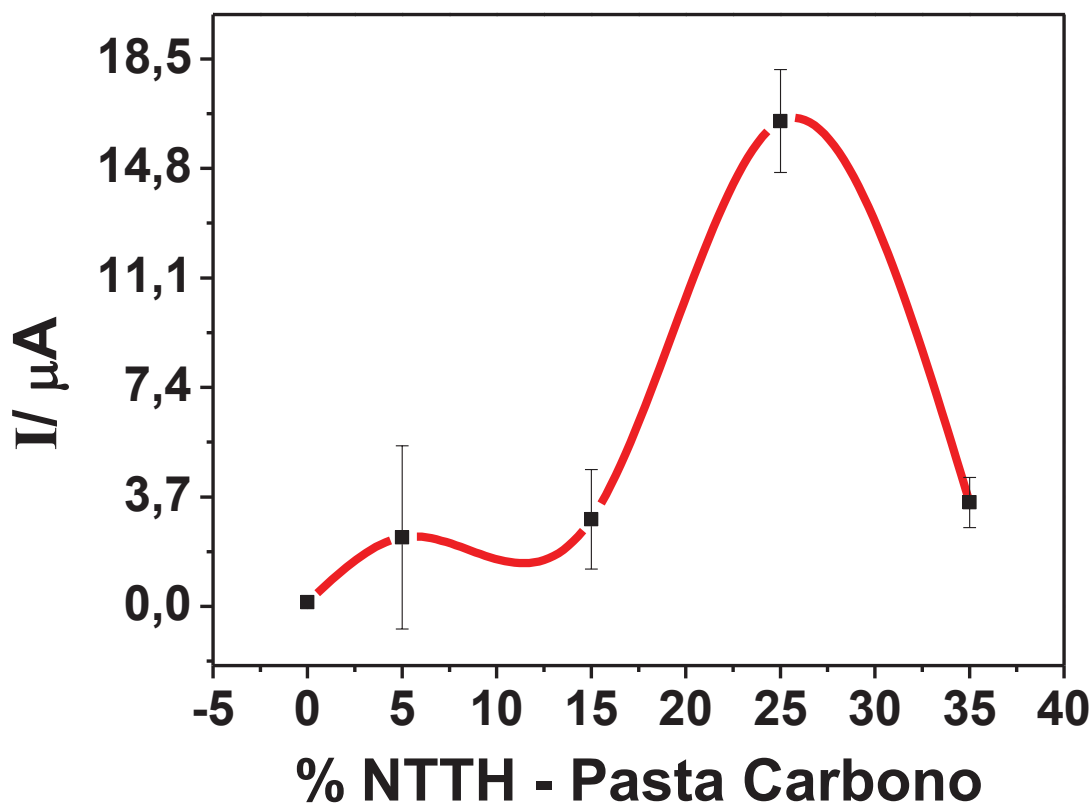
A técnica de voltametria de pulso diferencial, normalmente exhibe correlação entre tempo de pré-concentração e concentração do analito, por esse motivo e devido à frequência analítica, optou-se por utilizar, para análises futuras, o tempo de 90 s, pois o mesmo apresentou magnitude de sinal satisfatória e menor desvio entre as replicatas.

4.4 AVALIAÇÃO DA QUANTIDADE DE MODIFICADOR NO ELETRODO

A quantidade de NTTi-H, presente no EQM foi avaliada utilizando solução de pré-concentração de Pb^{2+} $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,0) durante 90 s, solução eletrolítica tampão acetato/ácido acético (pH 4,75), potencial de redução de - 0,8 V, varredura no sentido anódico no intervalo de potencial de -0,8 V a - 0,2 V e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

Essa quantidade de modificador possui influência significativa na resposta do eletrodo. Como foi possível constatar pela FIGURA 22, a corrente de pico anódico referente à oxidação dos íons Pb^{2+} aumentou significativamente até a quantidade de 25% de NTTi-H (m/m) devido aos sítios de interação entre o material e o íon estudado, e a partir desse valor ocorreu a queda desta corrente, segundo os desvios apresentados.

FIGURA 22: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDAS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} EM SOLUÇÃO $1,5 \times 10^{-4} \text{ MOL L}^{-1}$ (pH = 5,0) (N=5)



FONTE: A autora

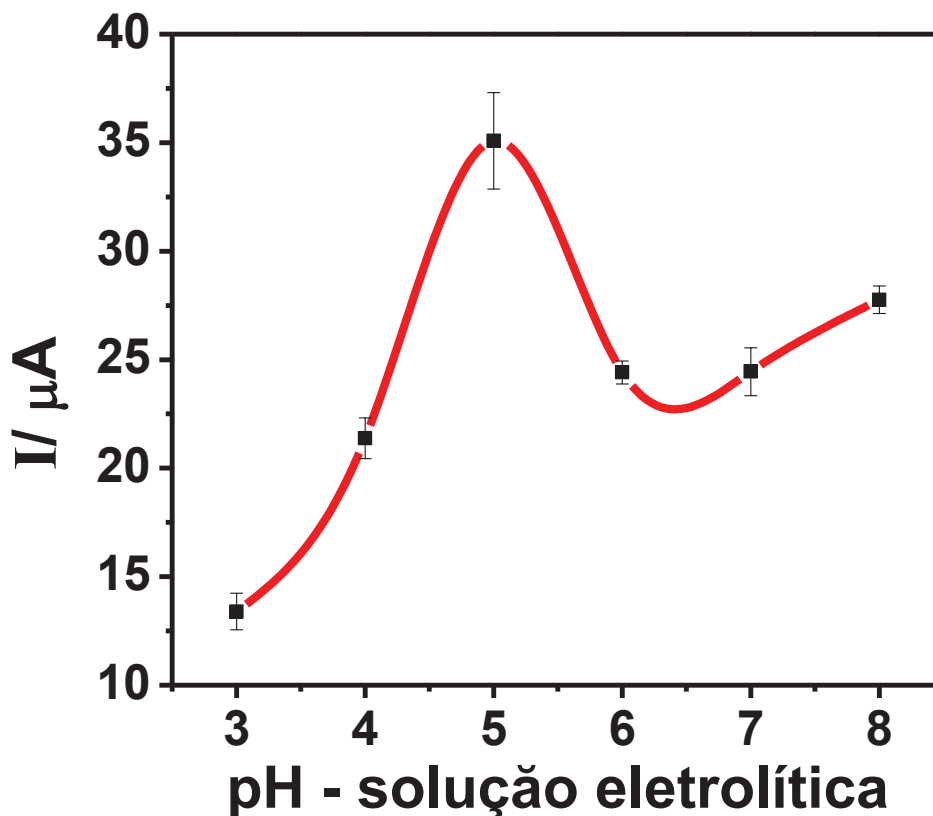
Esse comportamento se mostrou bastante similar a trabalhos encontrados na literatura. Segundo o trabalho de Suguihiro e colaboradores(39) no qual foi utilizado o biochar como modificador do eletrodo de pasta de carbono para determinação de íons Cd^{2+} e Pb^{2+} , houve crescimento dos valores de corrente de pico até a composição de 25% e então um decréscimo para valores de modificador superiores a este. O mesmo comportamento foi encontrado no estudo publicado por Bergamini e colaboradores(76), em que o eletrodo de pasta de carbono foi modificado com uma resina de troca iônica para determinação de Pb^{2+} . Mesmo os materiais modificadores sendo formados por matrizes diferentes entre si, o comportamento se mantém o mesmo, uma justificativa para isso é a contribuição da pasta de carbono como material condutor do EQM, assim como a presença do NTTi-H na composição do mesmo. Sendo esse último um material semiconductor, a utilização de uma quantidade elevada pode dificultar a transferência eletrônica que ocorre na superfície do eletrodo e afetar seu desempenho.

Com base nestes resultados, foram utilizados para os estudos seguintes pastas de carbono com a composição de 25% (m/m) NTTi-H, 50% (m/m) grafite e 25% (m/m) óleo mineral.

4.5 AVALIAÇÃO DO pH DO ELETRÓLITO SUPORTE

O efeito do pH, na resposta voltamétrica, foi estudado utilizando um EPC modificado com 25% de NTTi-H em solução de Pb^{2+} $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,0) durante 90 s, como solução eletrolítica tampão acetato/ácido acético (pH 4,75), potencial de redução de - 0,8 V, varredura no sentido anódico no intervalo de potencial de - 0,8 V a - 0,2 V e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} , para o intervalo de pH de 3,0 a 8,0, como apresentado na FIGURA 23.

FIGURA 23: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDAS PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} EM SOLUÇÃO $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (pH = 5,0) (n = 3)



FONTE: A autora

Pode-se observar que os valores de corrente de pico anódico aumentaram até valores de pH igual a 5,0, e então ocorreu a estabilização para os valores de corrente relacionadas aos valores de pH posteriores. Uma justificativa para este comportamento se apresenta devido à competição que acontece entre os íons Pb^{2+} e H^+ em soluções muito ácidas(76), causando uma diminuição da quantidade de Pb^{2+} pré-concentrados na superfície do eletrodo, o que não ocorre mais quando a concentração de íons H^+ diminui.

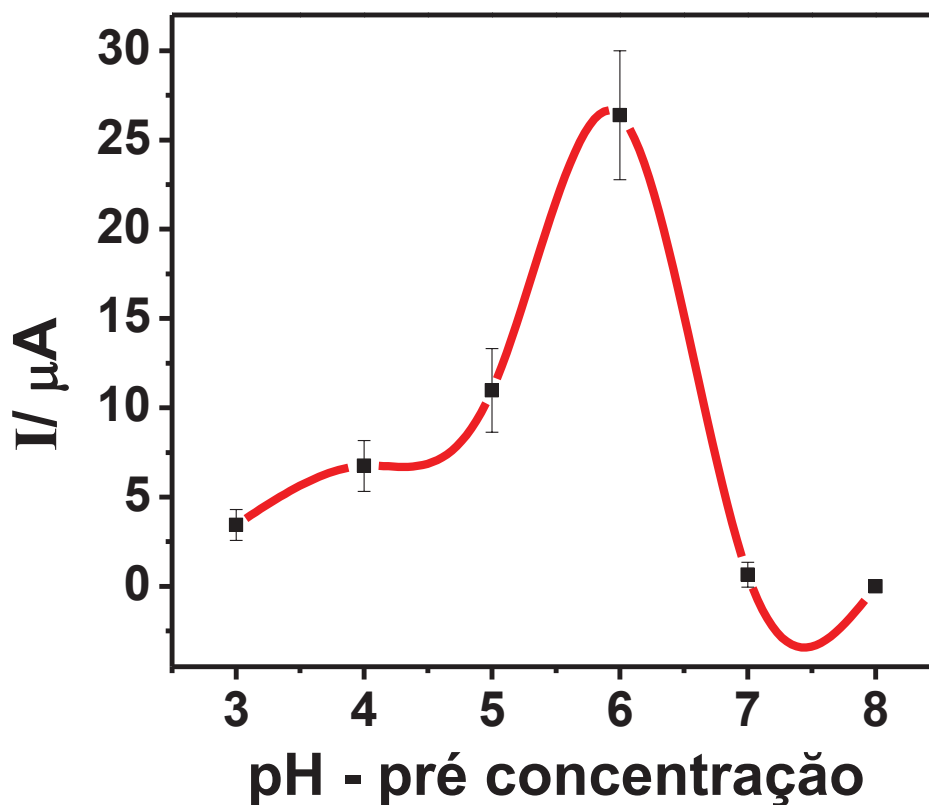
Um fato significativo desse estudo é que o comportamento desse material possibilita a realização dos estudos em soluções de eletrólito suporte em um vasto intervalo de pH, logo as análises podem ser realizadas em ambientes sem que haja um controle rígido dessa condição pois, dentro do intervalo em que há a estabilização da corrente, não há interferência da concentração de íons H^+ na atividade do eletrodo.

Devido a isso, o foco de observação no caso de uma análise multielementar se dará exclusivamente em relação ao comportamento do analito.

4.6 AVALIAÇÃO DO pH DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

O pH de pré-concentração é um importante parâmetro a ser estudado, pois afeta a performance do NTTi-H com os íons estudados. Para tais estudos foram preparadas soluções de Pb^{2+} $1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ com diferentes valores de pH e então realizada a pré-concentração durante 90 s, utilizando um EPC modificado com 25% de NTTi-H, como solução eletrolítica tampão acetato/ácido acético (pH 5,0), potencial de redução de - 0,8 V, varredura no sentido anódico no intervalo de potencial de - 0,8 V a - 0,2 V e velocidade de varredura de 10 mV s^{-1} .

FIGURA 24: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+} EM SOLUÇÃO $1,5 \times 10^{-4}$ MOL L^{-1} EM DIFERENTES VALORES DE pH (N=3)



FONTE: A autora

Como pode ser observado na FIGURA 24, ocorreram pré-concentrações em soluções ácidas, nas quais se observou um crescimento dos valores de corrente chegando a um valor máximo em solução de pH 6,0, já para soluções neutras e básicas o mesmo comportamento não foi verificado. Tal comportamento pode ser atribuído a duas situações: os sítios ácidos dos NTTi-H podem ter sido desprotonados em condições básicas, o que os torna inviáveis para a pré-concentração(39), e/ou formação de espécies menos lábeis de chumbo como hidróxidos, tornando-os também inacessíveis para o processo. Sendo assim, para os próximos experimentos, foi estabelecido o pH 6,0 para o processo de pré-concentração.

4.7 AVALIAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA

Para otimização dos parâmetros operacionais da técnica de Voltametria de Pulso Diferencial foram estudados valores de amplitude de pulso entre 5 e 150 mV, tempo de pulso entre 25 e 125 ms e velocidade de varredura entre 6 e 26 mV s⁻¹, assim como a relação entre valores de potencial de meia onda para todas as medidas. Para tais estudos foi realizada a pré-concentração durante 90 s utilizando EPC modificado com 25% de NTTi-H, como solução eletrolítica tampão acetato/ácido acético (pH 5,0), potencial de redução de - 0,8 V, varredura no sentido anódico no intervalo de potencial de - 0,8 V a - 0,2 V e velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹.

Os melhores resultados obtidos estão representados na TABELA 4, apresentada a seguir.

TABELA 4: FAIXAS ESTUDADAS E RESULTADOS DE OTIMIZAÇÃO DOS PARÂMETROS DA TÉCNICA RESPECTIVOS VALORES DE POTENCIAL DE MEIA ONDA

PARÂMETROS	FAIXA ESTUDADA	MELHOR RESULTADO
AMPLITUDE DE POTENCIAL	5 A 150 mV	75 mV
TEMPO DE PULSO	25 a 125 ms	100 ms
VELOCIDADE DE VARREDURA	6 a 26 mV s ⁻¹	15 mV s ⁻¹

FONTE: A autora

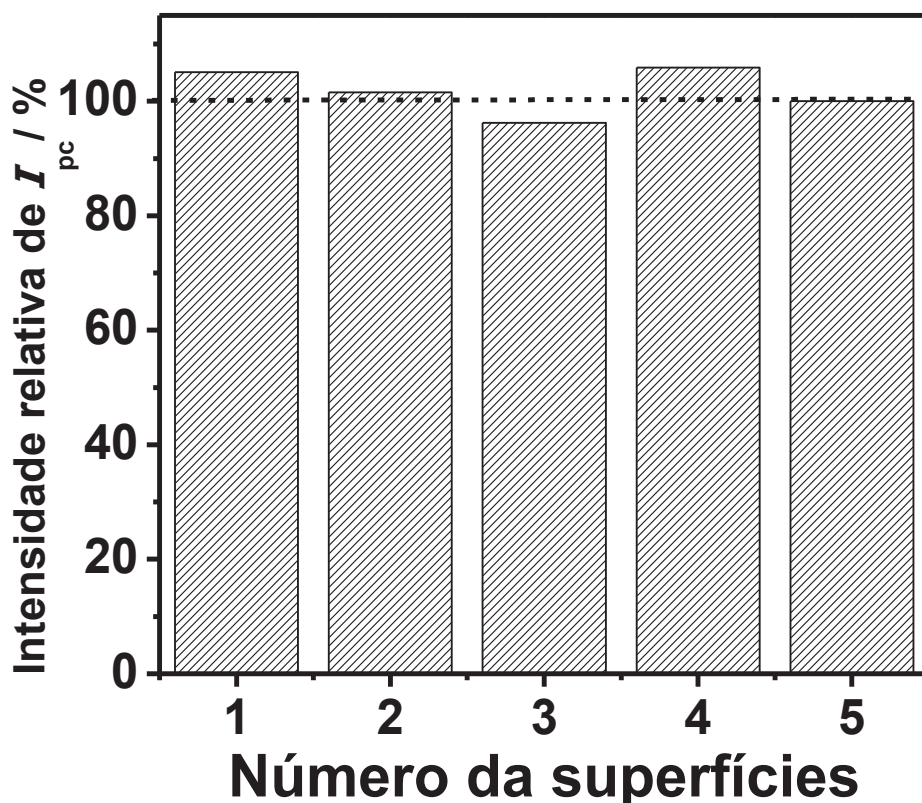
4.8 REPETIBILIDADE E REPRODUTIBILIDADE

Para avaliar a estabilidade da superfície do eletrodo e a confiabilidade entre as medidas, foram realizados estudos de repetibilidade e reprodutibilidade das medidas voltamétricas. Estas medidas foram realizadas com o intuito de avaliar a

variação de corrente para pré-concentração de Pb^{2+} para medidas consecutivas em uma mesma superfície (repetibilidade) e para medidas sobre diferentes superfícies (reprodutibilidade).

Para o estudo de repetibilidade foram construídos EQM com 25% de NTTi-H e estes eletrodos foram expostos por 5 vezes à solução de Pb^{2+} $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e submetido a voltametria de pulso diferencial, como explicado anteriormente, utilizando-se sempre a mesma superfície. O resultado obtido está apresentado na FIGURA 28.

FIGURA 28: GRÁFICO DE BARRAS EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DAS CORRENTES OBTIDAS NO ESTUDO DE REPETIBILIDADE

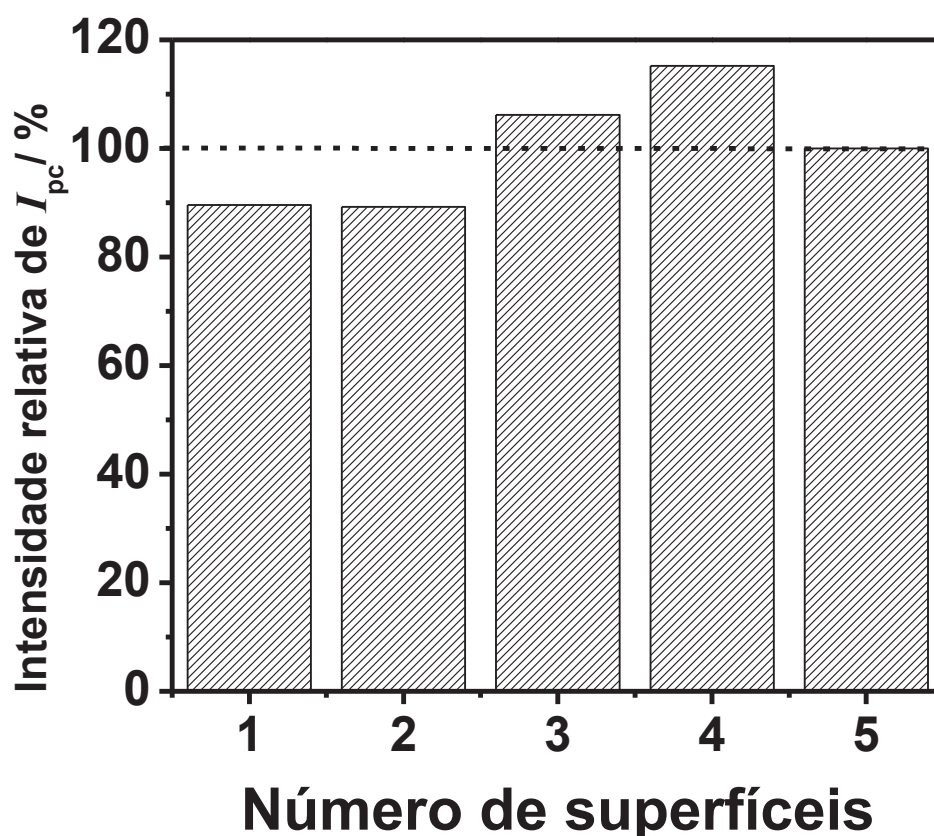


FONTE: A autora

Para o estudo de reprodutibilidade foram construídos 5 EQM com 25% de NTTi-H e cada um desses eletrodos foi submetido à pré-concentração durante 90 s

uma única vez em solução de Pb^{2+} $1,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, e então submetido às etapas de voltametria de pulso diferencial, como explicado anteriormente. As correntes obtidas foram coletadas e estão representadas em função de porcentagem na FIGURA 29.

FIGURA 29: GRÁFICO DE BARRAS EM FUNÇÃO DA PORCENTAGEM DAS CORRENTES OBTIDAS NO ESTUDO DE REPRODUTIBILIDADE



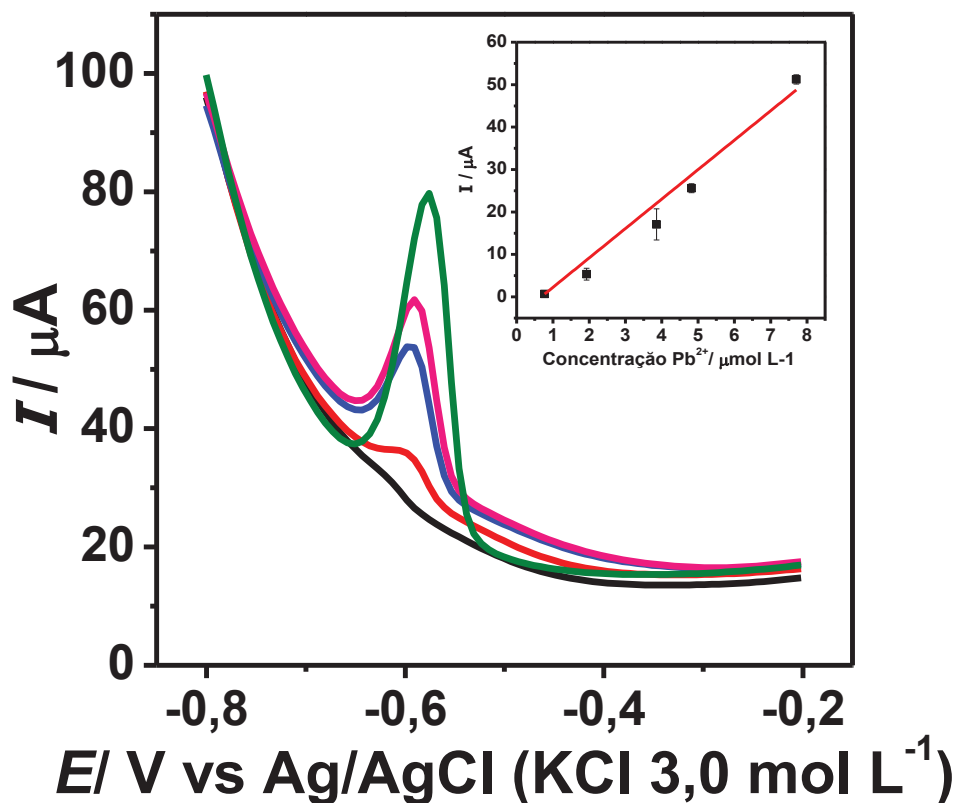
FONTE: A autora

Os valores de desvio padrão relativos encontrados entre as medidas, para ambos os estudos foram de 3,9% para o estudo de repetibilidade e de 11,1% para o estudo de reprodutibilidade. O baixo valor de desvio padrão para o estudo de repetibilidade mostra a presença de um material preciso, o que pode ser atribuído a um bom controle do processo de preparação da pasta de carbono e das modificações com NTTi-H, porém não há elevada robustez do eletrodo confeccionado.

4.9 CURVA ANALÍTICA

Pela utilização das melhores condições experimentais para a determinação de íons Pb^{2+} em solução, foram realizadas as pré-concentrações de íons Pb^{2+} em concentrações de $7,7 \times 10^{-7}$ a $7,7 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e submetido o EQM à voltametria de pulso diferencial, como descrito na seção 3.5. Os resultados obtidos para corrente de pico anódico estão apresentados na FIGURA 25.

FIGURA 22: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDOS POR VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL EM PRÉ-CONCENTRAÇÃO EM CIRCUITO ABERTO POR 20 MINUTOS EM SOLUÇÃO CONTENDO ÍONS Pb^{2+} EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES EM ELETRÓLITO SUPORTE TAMPÃO ACETATO/ ÁCIDO ACÉTICO (pH= 5,0) (N=3)



FONTE: A autora

Os valores de corrente de pico anódico para o eletrodo quimicamente modificado com NTTi-H apresentaram resposta linear em relação às concentrações de íons Pb^{2+} com coeficiente de correlação linear de 0,9960 e sensibilidade de 6,93 $\mu A L \mu mol^{-1}$. O limite de detecção (três vezes o desvio padrão do branco/ sensibilidade) encontrado apresentou valor de $3,0 \times 10^{-8} mol L^{-1}$ e o limite de quantificação (dez vezes o desvio padrão do branco/ sensibilidade) de $9,8 \times 10^{-8} mol L^{-1}$.

A TABELA 5 apresenta a comparação do desempenho analítico do sensor desenvolvido frente a diversos sensores utilizados para determinação de Pb^{2+} submetidos a pré-concentração em circuito aberto e reportados na literatura.

TABELA 5: COMPARATIVO ENTRE OS ELETRODOS SUBMETIDOS À PRÉ-CONCENTRAÇÃO POR CIRCUITO ABERTO PARA DETERMINAÇÃO DE Pb^{2+}

ELETRODO	TÉCNIC A	LD (MOL L ⁻¹)	LDR (MOL L ⁻¹)	REF
EPC – NTTI-H	DPV	$3,0 \times 10^{-8}$	$7,7 \times 10^{-7} - 7,7 \times 10^{-6}$	*
EPC – ÁCIDO N-P- CLOROFENILCINNA MO-HIDROXÂMICO	DPV	$1,0 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-8} - 1,0 \times 10^{-6}$	(77)
ECI – 1- (2- PIRIDILAZO) -2- NAFTOL	DPV	$7,24 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-7} - 2,5 \times 10^{-5}$	(78)
EPC – ARGILA TIOL FUNCIONALIZADA	SWV	$6,0 \times 10^{-8}$	$3,0 \times 10^{-7} - 1,0 \times 10^{-5}$	(79)
EPC – SAMMS	DPV	$4,8 \times 10^{-8}$	$4,8 \times 10^{-8} - 9,7 \times 10^{-7}$	(80)

SAMMS – (do inglês *carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous sílica*)

FONTE: A autora

O EQM com NTTi-H apresentou baixos limites de detecção, se mostrando comparável a outros eletrodos modificados, sendo possível, desta forma, sua aplicação em diversas matrizes, dentre elas a determinação de Pb^{2+} em águas de efluentes. Como o estudo relativo ao desempenho analítico do EQM apresentou resposta linear para determinação do íon estudado, optou-se por investigar o comportamento do material quanto à carga referente aos íons adsorvidos em relação à sua concentração, para uma possível aplicação do material como um amostrador passivo.

4.10 DETERMINAÇÃO DE Pb^{2+} EM AMOSTRAS FORTIFICADAS

Para validação do método desenvolvido, foram realizadas medidas de adição e recuperação, em amostras fortificadas. Para isso, levou-se em consideração a legislação promulgada pelo CONAMA que dispõe o limite de lançamento de $2,41 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ de Pb^{2+} em efluentes(65). Todas as amostras foram fortificadas com $2,41 \times$

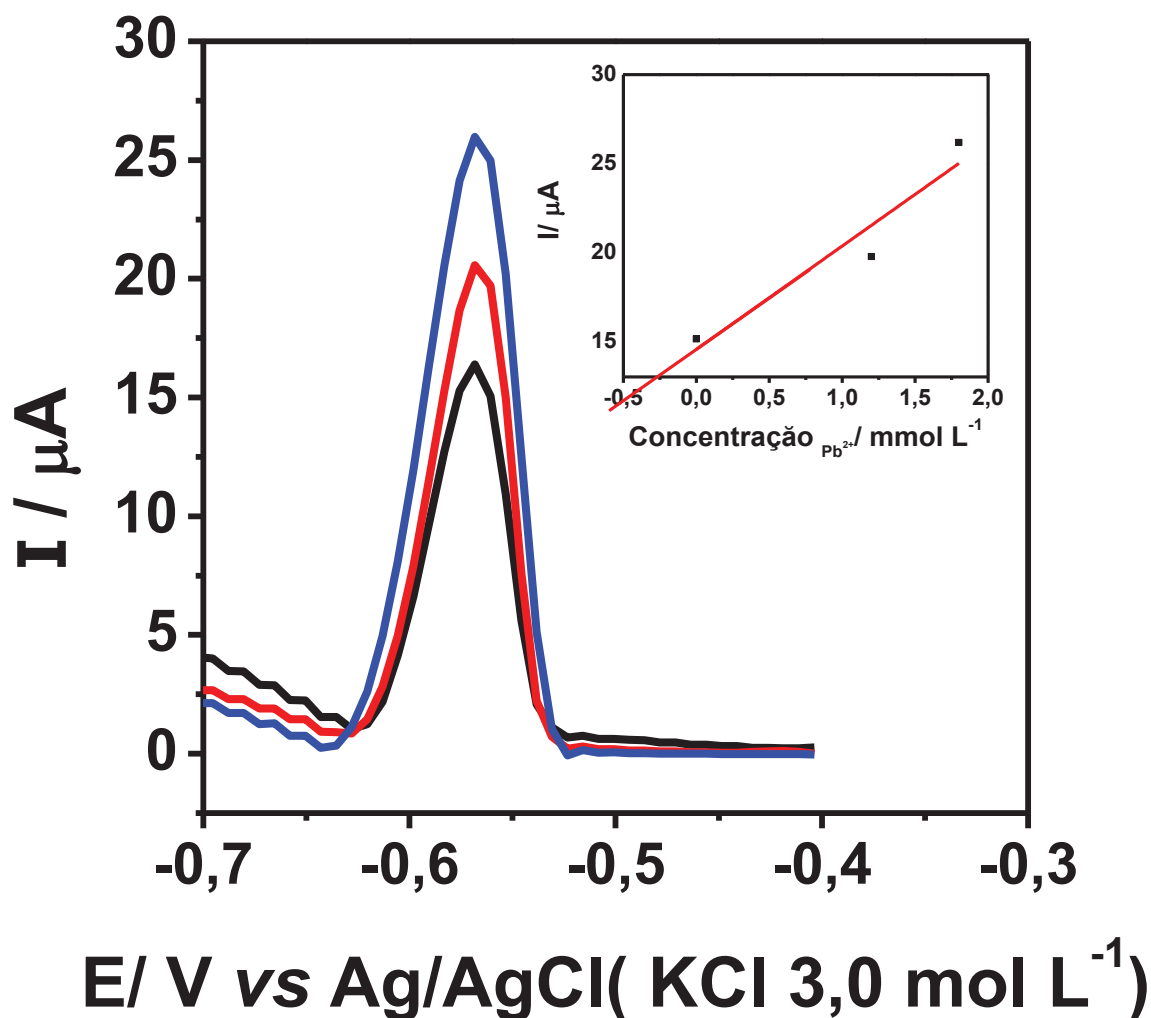
10^{-6} mol L⁻¹ de Pb²⁺ e foram realizadas adições de padrão, como apresentadas na TABELA 2. Todas as amostras foram ajustadas com tampão acetato/ ácido acético (pH = 5,0).

O resultado, em função de corrente, obtidos nos estudos de adição e recuperação foram extrapolados na equação da reta obtida ou pela interpolação da reta no eixo X, segundo a equação de linearização:

$$I = 1,45951 \times 10^{-5} + 5,79452 X$$

A imagem da linearização e dos voltamogramas está apresentado na FIGURA 27.

FIGURA 27: VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL OBTIDA PARA AS ADIÇÕES DE PADRÃO INTERNO DE Pb^{2+} EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E CURVA DE RECUPERAÇÃO OBTIDA COM EQM COM 25% DE NTTi-H PARA DETERMINAÇÃO DE Pb^{2+} EM AMOSTRA DE ÁGUA.



FONTE: A autora

Desta forma, observou-se um gradual aumento do sinal faradaico do Pb^{2+} em relação às sucessivas adições de padrão. Também foi possível notar que a curva de recuperação (adição de padrão) se mostrou linear e a partir da equação de regressão linear, que relaciona a corrente de pico catódico (I_{pc}) e a concentração de Pb^{2+} , foi possível a realização dos cálculos pertinentes para a determinação da concentração de Pb^{2+} recuperada. Assim, obteve-se um valor de $2,52 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ de Pb^{2+} , conforme pode ser observado pela extrapolação da curva de recuperação. Neste sentido, levando-se em consideração a concentração de $2,41 \times 10^{-6} mol L^{-1}$ de Pb^{2+}

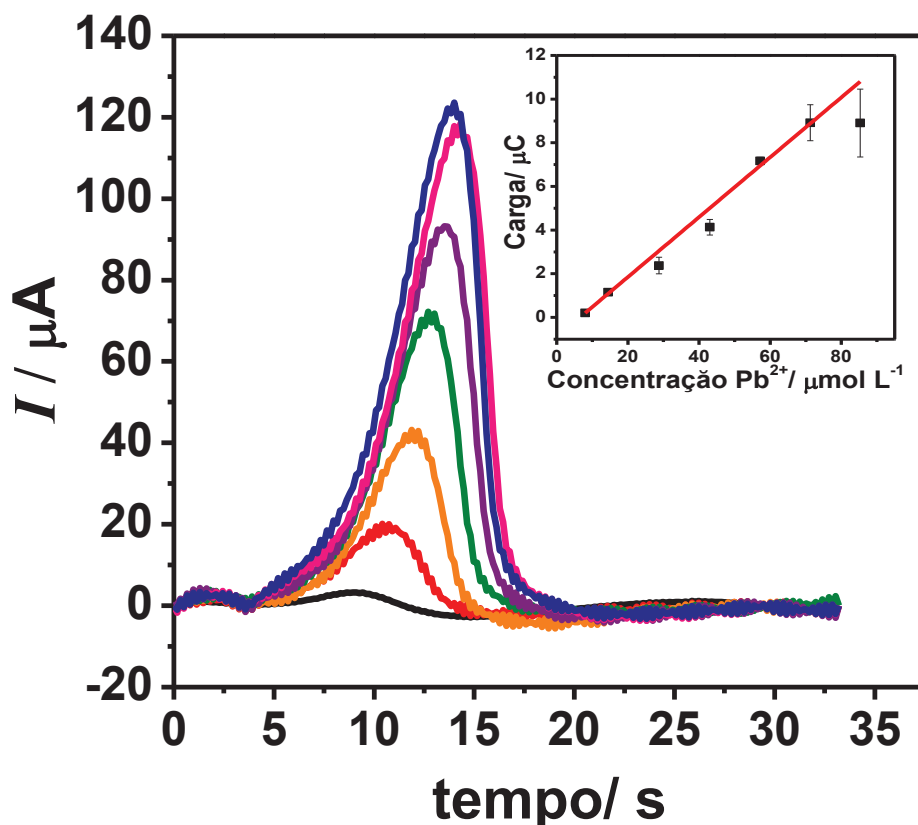
adicionada inicialmente à amostra foi possível encontrar um percentual de recuperação de 104,6 % para a amostra de água de torneira fortificada.

4.11 AVALIAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO EQM NA CURVA CARGA VS CONCENTRAÇÃO

Os estudos comportamento do EQM com relação à carga e concentração dos íons Pb^{2+} foram realizados pela técnica de voltametria linear no intervalo de - 0,8 V e 0,2 V, velocidade de varredura de 15 mV s^{-1} , com pré tratamento de 60 s para redução em potencial de - 0,8 V. Para a pré-concentração utilizou-se tempo utilizado de 300 s, e soluções contendo íons Pb^{2+} na concentração de $7,7 \times 10^{-6} - 8,53 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Os valores de carga foram calculados a partir da integral do pico de oxidação do íon Pb^{2+} pelo *software* NOVA 1.11 e os resultados obtidos estão apresentados na FIGURA 26.

FIGURA 26: VALORES DE CORRENTE DE PICO ANÓDICO OBTIDOS POR VOLTAMETRIA LINEAR EM PRÉ-CONCENTRAÇÕES EM CIRCUITO ABERTO POR 300 s EM SOLUÇÃO CONTENDO ÍONS Pb^{2+} EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES E EM ELETRÓLITO SUPORTE TAMPÃO ACETATO/ ÁCIDO ACÉTICO (pH = 5,0) (N=3)



FONTE: A autora

A partir dos valores de carga encontrados, foi possível calcular a quantidade de íons adsorvidos ao eletrodo utilizando da Lei de Faraday. Dessa forma, o comportamento linear observado para este estudo apresentou a possibilidade para a utilização desse material como amostrador passivo. Porém, estudos de parâmetros como coeficiente de difusão, comportamento cinético para o modelo linear e tempo necessário para que o equilíbrio seja atingido, devem ser realizados para a realização da calibração do possível dispositivo.

5 CONCLUSÃO

As análises de MEV, MET e XRD realizadas para a caracterização do material mostraram que o material foi formado pela síntese hidrotérmica conforme a morfologia e o tamanho esperado para os NTTi-H.

A preparação de sensores voltamétricos pelo uso de EPC modificado com NTTi-H para a detecção de íons Pb^{2+} se mostrou promissora verificada a maior sensibilidade quando comparados a eletrodos não modificados.

Uma vez que a pré-concentração em circuito aberto se apresentou como alternativa simples de análise, possibilitou maior versatilidade para as aplicações e manuseio do eletrodo, e houve maior variação de corrente referente ao EQM quando comparado ao eletrodo não modificado, a mesma foi escolhida para a avaliação das melhores respostas para o desenvolvimento das análises posteriores.

Parâmetros da técnica como quantidade de material, tempo de pré-concentração, pH de pré-concentração, pH do eletrólito suporte, amplitude de potencial, tempo de pulso e velocidade de varredura também foram avaliados e a partir dos melhores resultados foi realizado o estudo do desempenho analítico do dispositivo, o qual apresentou comportamento linear.

O dispositivo se mostrou promissor para a determinação de Pb^{2+} em amostras de água fortificada, o método alcançou níveis de recuperação bastante satisfatórios, demonstrando a potencialidade de aplicação de tal metodologia para a determinação de Pb^{2+} em diversas amostras e matrizes e o EQM se apresentou repetitivo.

Os estudos iniciais do comportamento carga vs concentração também mostram linearidade, permitindo a continuidade da investigação dos parâmetros necessários para aplicação do material como um provável amostrador passivo.

6 ETAPAS FUTURAS

Conclusão dos resultados de estudos sobre os amostradores passivos.

7 REFERÊNCIAS

1. Martins MA, Trindade T. Os nanomateriais e a descoberta de novos mundos na bancada do químico. *Quim Nova* [Internet]. 2012 [cited 2016 Aug 30];35(7):1434–46. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012000700026&lng=en&nrm=iso&tlng=pt
2. Zarbin AJG. Química de (nano)materiais. *Quim Nova* [Internet]. 2007 Dec [cited 2016 Aug 30];30(6):1469–79. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422007000600016&lng=en&nrm=iso&tlng=pt
3. Bréchnignac C (Catherine), Houdy P (Philippe), Lahmani M (Marcel), European Materials Research Society. *Nanomaterials and nanochemistry*. Springer; 2007. 747 p.
4. Enyashin AN, Seifert G. Structure, stability and electronic properties of TiO₂ nanostructures. *Phys status solidi* [Internet]. 2005 Jun [cited 2016 Aug 31];242(7):1361–70. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/pssb.200540026>
5. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* [Internet]. 1991 Nov 7 [cited 2016 Aug 31];354(6348):56–8. Available from: <http://www.nature.com/doi/10.1038/354056a0>
6. Baughman RH, Zakhidov AA, de Heer WA. Carbon nanotubes--the route toward applications. *Science* [Internet]. 2002 Aug 2 [cited 2016 Sep 1];297(5582):787–92. Available from: <http://science.sciencemag.org/content/297/5582/787.abstract>
7. Ajayan PM, Zhou OZ. Applications of Carbon Nanotubes. In: *Carbon Nanotubes* [Internet]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2001 [cited 2016 Sep 1]. p. 391–425. Available from: http://link.springer.com/10.1007/3-540-39947-X_14
8. Harris PJF. Carbon nanotube composites. *Int Mater Rev* [Internet]. 2004 Feb 18 [cited 2016 Sep 1];49(1):31–43. Available from: <http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/095066004225010505>

9. Frackowiak E, Béguin F. Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors. *Carbon* N Y. 2001;39(6):937–50.
10. Kong J, Chapline MG, Dai H. Functionalized Carbon Nanotubes for Molecular Hydrogen Sensors. *Adv Mater* [Internet]. 2001 Sep [cited 2016 Sep 1];13(18):1384–6. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/1521-4095%28200109%2913%3A18%3C1384%3A%3AAID-ADMA1384%3E3.0.CO%3B2-8>
11. Zhao Q, Gan Z, Zhuang Q. Electrochemical Sensors Based on Carbon Nanotubes. *Electroanalysis* [Internet]. 2002 Dec [cited 2016 Sep 2];14(23):1609–13. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.200290000>
12. Lin C-H, Lee C-H, Chao J-H, Kuo C-Y, Cheng Y-C, Huang W-N, et al. Photocatalytic Generation of H₂ Gas from Neat Ethanol over Pt/TiO₂ Nanotube Catalysts. *Catal Letters* [Internet]. 2004;98(1):61–6. Available from: <http://dx.doi.org/10.1007/s10562-004-6450-x>
13. Lee C-K, Lin K-S, Wu C-F, Lyu M-D, Lo C-C. Effects of synthesis temperature on the microstructures and basic dyes adsorption of titanate nanotubes. *J Hazard Mater*. 2008;150(3):494–503.
14. Bavykin D V, Walsh FC, Walsh FC. Titanate and Titania Nanotubes [Internet]. Cambridge: Royal Society of Chemistry; 2009 [cited 2016 Sep 1]. Available from: <http://ebook.rsc.org/?DOI=10.1039/9781849730778>
15. Bavykin D V., Walsh FC. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications. *Eur J Inorg Chem* [Internet]. 2009 Mar [cited 2017 Jan 20];2009(8):977–97. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.200801122>
16. Bavykin D V., Walsh FC. Elongated Titanate Nanostructures and Their Applications. *Eur J Inorg Chem* [Internet]. 2009 Mar [cited 2017 Feb 7];2009(8):977–97. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/ejic.200801122>
17. Du GH, Chen Q, Che RC, Yuan ZY, Peng L-M. Preparation and structure analysis of titanium oxide nanotubes. *Appl Phys Lett* [Internet]. 2001 Nov 26 [cited 2017 Jan 19];79(22):3702–4. Available from: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1423403>

18. Chen Q, Du GH, Zhang S, Peng L-M. The structure of trititanate nanotubes. *Acta Crystallogr B* [Internet]. 2002 Aug [cited 2017 Jan 19];58(Pt 4):587–93. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12149547>
19. Nakahira A, Kato W, Tamai M, Isshiki T, Nishio K, Aritani H. Synthesis of nanotube from a layered $\text{H}_2\text{Ti}_4\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in a hydrothermal treatment using various titania sources. *J Mater Sci* [Internet]. 2004;39(13):4239–45. Available from: <http://dx.doi.org/10.1023/B:JMISC.0000033405.73881.7c>
20. Renzhi Ma *,†,‡, Katsutoshi Fukuda †, Takayoshi Sasaki †, Minoru Osada † and, Bando‡ Y. Structural Features of Titanate Nanotubes/Nanobelts Revealed by Raman, X-ray Absorption Fine Structure and Electron Diffraction Characterizations. 2005;
21. Deng Q, Wei M, Ding X, Jiang L, Ye B, Wei K. Brookite-type TiO_2 nanotubes. *Chem Commun* [Internet]. 2008 [cited 2017 Jan 19];0(31):3657. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b802896f>
22. Armstrong G, Armstrong AR, Canales J, Bruce PG, Wang P, Zakeeruddin SM, et al. Nanotubes with the TiO_2 -B structure. *Chem Commun* [Internet]. 2005 [cited 2017 Jan 19];2(19):2454. Available from: <http://xlink.rsc.org/?DOI=b501883h>
23. Sun X, Li Y. Synthesis and characterization of ion-exchangeable titanate nanotubes. *Chemistry* [Internet]. 2003 May 23 [cited 2016 Sep 1];9(10):2229–38. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12772297>
24. Bavykin DV, Friedrich JM, Walsh FC. Protonated Titanates and TiO_2 Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Adv Mater* [Internet]. 2006 Nov 3 [cited 2016 Sep 1];18(21):2807–24. Available from: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200502696/abstract>
25. Arruda LB, Santos CM, Orlandi MO, Schreiner WH, Lisboa-Filho PN. Formation and evolution of TiO_2 nanotubes in alkaline synthesis. *Ceram Int*. 2015;41(2):2884–91.
26. Yoshida R, Suzuki Y, Yoshikawa S. Effects of synthetic conditions and heat-treatment on the structure of partially ion-exchanged titanate nanotubes. *Mater Chem Phys*. 2005;91(2):409–16.

27. Yu J, Yu H, Cheng B, Trapalis C. Effects of calcination temperature on the microstructures and photocatalytic activity of titanate nanotubes. *J Mol Catal A Chem.* 2006;249(1):135–42.
28. Silva, E. F. B. d., Araújo, A. S. d., Guedes, A. P. d. M. A., Gonzalez, E. A. U., Rubim, J. C., & Pergher SBC. Síntese hidrotérmica e caracterização estrutural de titanatos nanotubulares para aplicação na captura do dióxido de carbono [Internet]. [cited 2017 Jan 10]. Available from: http://bdtd.ibict.br/vufind/Record/UFRN_b704f7cd70ffd9fc05b43bcb3 added5945/Description#tabnav
29. Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Titania Nanotubes Prepared by Chemical Processing. *Adv Mater* [Internet]. 1999 Oct [cited 2016 Sep 1];11(15):1307–11. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291521-4095%28199910%2911%3A15%3C1307%3A%3AAID-ADMA1307%3E3.0.CO%3B2-H>
30. Cosme Rizzo Assunção Orientador Presidente F, Marinkovic B, José Moura F, Paula Jardim D, Geraldo de Melo Furtado J, Eugênio Leal J. Juliana Mesquita de Andrade EFEITO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DO PRECURSOR, AREIA DE RUTILO, NA MORFOLOGIA DOS TITANATOS NANOESTRUTURADOS OBTIDOS ATRAVÉS DA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ALCALINA.
31. Zhang S, Peng L-M, Chen Q, Du GH, Dawson G, Zhou WZ. Formation Mechanism of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ Nanotubes. *Phys Rev Lett* [Internet]. 2003 Dec 19 [cited 2017 Feb 6];91(25):256103. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.91.256103>
32. Zhang S, Chen Q, Peng L-M. Structure and formation of $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ nanotubes in an alkali environment. *Phys Rev B* [Internet]. 2005 Jan 4 [cited 2017 Feb 6];71(1):014104. Available from: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.71.014104>
33. Ákos Kukovecz *,†, Mária Hodos †, Endre Horváth †, György Radnóczy ‡, Zoltán Kónya † and, Kiricsi† I. Oriented Crystal Growth Model Explains the Formation of Titania Nanotubes. 2005;

34. Dąbrowski A. Adsorption — from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci.* 2001;93(1):135–224.
35. Ahmaruzzaman M. Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Adv Colloid Interface Sci.* 2008;143(1):48–67.
36. Parida SK, Dash S, Patel S, Mishra BK. Adsorption of organic molecules on silica surface. *Adv Colloid Interface Sci* [Internet]. 2006 Sep 13 [cited 2016 Sep 1];121(1–3):77–110. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/16879799>
37. Wang S, Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chem Eng J.* 2010;156(1):11–24.
38. Pan B, Xing B. Adsorption Mechanisms of Organic Chemicals on Carbon Nanotubes. *Environ Sci Technol* [Internet]. 2008 Dec 15 [cited 2016 Sep 1];42(24):9005–13. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es801777n>
39. Suguihiro TM, de Oliveira PR, de Rezende EIP, Mangrich AS, Marcolino Junior LH, Bergamini MF. An electroanalytical approach for evaluation of biochar adsorption characteristics and its application for Lead and Cadmium determination. *Bioresour Technol.* 2013;143:40–5.
40. Roberto de Oliveira P, Ramos Stradiotto N, Atsushi Tanaka A, F. Bergamini M. Anodic Stripping Voltammetric Determination of Lead (II) and Cadmium (II) by Using a Carbon Nanotubes Paste Electrode Modified with Ion Exchange Synthetic Resin. *Curr Anal Chem* [Internet]. 2012 Aug 1 [cited 2016 Sep 1];8(4):520–7. Available from: <http://www.eurekaselect.com/openurl/content.php?genre=article&issn=1573-4110&volume=8&issue=4&spage=520>
41. Liu W, Wang T, Borthwick AGL, Wang Y, Yin X, Li X, et al. Adsorption of Pb²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ and Cr³⁺ onto titanate nanotubes: Competition and effect of inorganic ions. *Sci Total Environ.* 2013;456:171–80.
42. Madarász D, Szentı I, Sápi A, Halász J, Kukovecz Á, Kónya Z. Exploiting the ion-exchange ability of titanate nanotubes in a model water softening process. *Chem Phys Lett.* 2014;591:161–5.

43. Lee C-K, Liu S-S, Juang L-C, Wang C-C, Lyu M-D, Hung S-H. Application of titanate nanotubes for dyes adsorptive removal from aqueous solution. Vol. 148, *Journal of Hazardous Materials*. 2007.
44. Lee C-K, Chen H-C, Liu S-S, Huang F-C. Effects of acid washing treatment on the adsorption equilibrium of volatile organic compounds on titanate nanotubes. *J Taiwan Inst Chem Eng*. 2010;41(3):373–80.
45. Lee C-K, Fen S-K, Chao H-P, Liu S-S, Huang F-C. Effects of pore structure and surface chemical characteristics on the adsorption of organic vapors on titanate nanotubes. *Adsorption* [Internet]. 2012 Dec 5 [cited 2016 Sep 1];18(5–6):349–57. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s10450-012-9412-4>
46. Ferreira VC, Nunes MR, Silvestre AJ, Monteiro OC. Synthesis and properties of Co-doped titanate nanotubes and their optical sensitization with methylene blue. *Mater Chem Phys*. 2013;142(1):355–62.
47. Huang Y, Zhou Q, Xiao J. Establishment of trace determination method of pyrethroid pesticides with TiO₂ nanotube array micro-solid phase equilibrium extraction combined with GC-ECD. *Analyst* [Internet]. 2011 Jul 7 [cited 2016 Sep 1];136(13):2741–6. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21607284>
48. Huang Y, Zhou Q, Xiao J, Xie G. Determination of trace organophosphorus pesticides in water samples with TiO₂ nanotubes cartridge prior to GC-flame photometric detection. *J Sep Sci* [Internet]. 2010 Jul [cited 2016 Sep 1];33(14):2184–90. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20533349>
49. Huang Y, Zhou Q, Xie G, Liu H, Lin H. Titanium dioxide nanotubes for solid phase extraction of benzoylurea insecticides in environmental water samples, and determination by high performance liquid chromatography with UV detection. *Microchim Acta* [Internet]. 2011 Feb 2 [cited 2016 Sep 1];172(1–2):109–15. Available from: <http://link.springer.com/10.1007/s00604-010-0472-4>
50. Huang Y, Zhou Q, Xie G. Development of micro-solid phase extraction with titanate nanotube array modified by cetyltrimethylammonium bromide for sensitive determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from environmental water samples. *J Hazard Mater*. 2011;193:82–9.

51. Lowinsohn D, Bertotti M. Sensores eletroquímicos: considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópicos. *Quim Nova* [Internet]. 2006 Dec [cited 2016 Sep 1];29(6):1318–25. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422006000600029&lng=en&nrm=iso&tlng=pt
52. Souza M de FB. Eletrodos quimicamente modificados aplicados à eletroanálise: uma breve abordagem. *Quim Nova* [Internet]. 1997 Apr [cited 2017 Feb 8];20(2):191–5. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421997000200011&lng=en&nrm=iso&tlng=pt
53. Wang J. *Analytical Electrochemistry* [Internet]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc.; 2006 [cited 2016 Sep 1]. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/0471790303>
54. Guadalupe AR, Abruna HD. Electroanalysis with chemically modified electrodes. *Anal Chem* [Internet]. 1985 Jan [cited 2016 Sep 1];57(1):142–9. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ac00279a036>
55. Wang J. *Analytical electrochemistry*. Wiley-VCH; 2006. 250 p.
56. Kalinke C, Mangrich AS, Marcolino-Junior LH, Bergamini MF. Carbon Paste Electrode Modified with Biochar for Sensitive Electrochemical Determination of Paraquat. *Electroanalysis* [Internet]. 2016 Apr [cited 2017 Feb 8];28(4):764–9. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.201500640>
57. Gevaerd A, de Oliveira PR, Mangrich AS, Bergamini MF, Marcolino-Junior LH. Evaluation of antimony microparticles supported on biochar for application in the voltammetric determination of paraquat. *Mater Sci Eng C* [Internet]. 2016 May [cited 2017 Feb 8];62:123–9. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/26952405>
58. Souza LP, Calegari F, Zarbin AJG, Marcolino-Júnior LH, Bergamini MF. Voltammetric Determination of the Antioxidant Capacity in Wine Samples Using a Carbon Nanotube Modified Electrode. *J Agric Food Chem* [Internet]. 2011 Jul 27 [cited 2017 Feb 8];59(14):7620–5. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf2005589>

59. Cheraghi S, Taher MA, Karimi-Maleh H. A Novel Strategy for Determination of Paracetamol in the Presence of Morphine Using a Carbon Paste Electrode Modified with CdO Nanoparticles and Ionic Liquids. *Electroanalysis* [Internet]. 2016 Feb [cited 2017 Feb 8];28(2):366–71. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.201500357>
60. SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James; CROUCH SR. *Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª Edição norte-americana.*, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006. 2. Thomson, editor. 2007.
61. Holler FJ, Skoog DA, Crouch SR, Pasquini C. *Princípios de análise instrumental.* Bookman; 2009.
62. Leyden DE, Wegscheider W. *Preconcentration for Trace Element Determination in Aqueous Samples.*
63. Keisch B, Feller RL, Levine AS, Edwards RR. Dating and Authenticating Works of Art by Measurement of Natural Alpha Emitters. *Science* (80-) [Internet]. 1967 Mar 10 [cited 2017 Feb 7];155(3767):1238–42. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17847535>
64. Silbergeld EK, Waalkes M, Rice JM. Lead as a carcinogen: experimental evidence and mechanisms of action. *Am J Ind Med* [Internet]. 2000 Sep [cited 2017 Feb 7];38(3):316–23. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/10940970>
65. Brasil CN do MA. RESOLUÇÃO No 430, DE 13 DE MAIO DE 2011 [Internet]. Brasil; 2011 p. Seção II Das Condições e Padrões de Lançamento de. Available from: <http://www2.mma.gov.br/port/conama/legiabre.cfm?codlegi=646>
66. Duinker JC, Kramer CJM. An experimental study on the speciation of dissolved zinc, cadmium, lead and copper in river rhine and north sea water, by differential pulsed anodic stripping voltammetry. *Mar Chem.* 1977;5(3):207–28.
67. Yantasee W, Lin Y, Fryxell GE, Busche BJ. Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS). *Anal Chim Acta.* 2004;502(2):207–12.

68. Teng Y, Chen T, Xu F, Zhao W, Liu W. Screen-printed Carbon Electrode Modified with Commercial Multilayer Graphene for Lead Detection in Soybean Sauces by Differential Pulse Stripping Voltammetry. *Int J Electrochem Sci* [Internet]. 2016 [cited 2017 Feb 8];11:1907–17. Available from: www.electrochemsci.org
69. Sugita M, Tsuji M, Abe M. Synthetic Inorganic Ion-Exchange Materials. LVIII. Hydrothermal Synthesis of a New Layered Lithium Titanate and Its Alkali Ion Exchange. *Bull Chem Soc Jpn* [Internet]. 1990 Jul 5 [cited 2017 Feb 2];63(7):1978–84. Available from: <http://www.journal.csj.jp/doi/abs/10.1246/bcsj.63.1978#.WJO4PA9NGYM.mendeley>
70. Kasuga T, Hiramatsu M, Hoson A, Sekino T, Niihara K. Formation of Titanium Oxide Nanotube. *Langmuir* [Internet]. 1998 Jun [cited 2016 Sep 1];14(12):3160–3. Available from: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9713816>
71. Apetrei C, Apetrei IM, De Saja JA, Rodriguez-Mendez ML. Carbon paste electrodes made from different carbonaceous materials: application in the study of antioxidants. *Sensors (Basel)* [Internet]. 2011 [cited 2016 Sep 1];11(2):1328–44. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/22319354>
72. Chen X, Mao SS. *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*.
73. Chen Q, Zhou W, Du GH, Peng L-M. Trititanate Nanotubes Made via a Single Alkali Treatment. *Adv Mater* [Internet]. 2002 Sep 3 [cited 2016 Sep 1];14(17):1208–11. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/1521-4095%2820020903%2914%3A17%3C1208%3A%3AAID-ADMA1208%3E3.0.CO%3B2-0>
74. Chen Y-C, Lo S-L, Kuo J. Pb(II) adsorption capacity and behavior of titanate nanotubes made by microwave hydrothermal method. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp*. 2010;361(1):126–31.
75. Agustini D. Nanoestruturas de bismuto suportadas em biochar para determinação de ions chumbo por voltametria de redissolução adsortiva. 2014;

76. Bergamini MF, Vital SI, Santos AL, Stradiotto NR. Determinação de chumbo em álcool combustível por voltametria de redissolução anódica utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com resina de troca iônica Amberlite IR 120. *Eclética Química* [Internet]. 2006 [cited 2016 Sep 1];31(2):45–52. Available from: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-46702006000200007&lng=en&nrm=iso&tlng=pt
77. Refera T, Chandravanshi BS, Alemu H. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Cobalt(II) with N-p-Chlorophenylcinnamohydroxamic Acid Modified Carbon Paste Electrode. *Electroanalysis* [Internet]. 1998 Oct [cited 2017 Feb 9];10(15):1038–42. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/%28SICI%291521-4109%28199810%2910%3A15%3C1038%3A%3AAID-ELAN1038%3E3.0.CO%3B2-3>
78. Honeychurch KC, Hart JP, Cowell DC. 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. *Anal Chim Acta*. 2001;431(1):89–99.
79. Tonlé IK, Letaief S, Ngameni E, Walcarius A, Detellier C. Square Wave Voltammetric Determination of Lead(II) Ions Using a Carbon Paste Electrode Modified by a Thiol-Functionalized Kaolinite. *Electroanalysis* [Internet]. 2011 Jan [cited 2017 Feb 9];23(1):245–52. Available from: <http://doi.wiley.com/10.1002/elan.201000467>
80. Yantasee W, Lin Y, Zemanian TS, Fryxell GE. Voltammetric detection of lead(II) and mercury(II) using a carbon paste electrode modified with thiol self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS). *Analyst* [Internet]. 2003 May [cited 2016 Sep 14];128(5):467–72. Available from: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/12790199>