

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química

**ESTUDOS VOLTAMÉTRICOS DE ELETRODOS
QUIMICAMENTE MODIFICADOS À BASE DE PASTA DE
CARBONO E SÍLICA GEL FUNCIONALIZADA PARA
DETERMINAÇÃO DE COBRE E PRATA**

Tese de Doutorado

Keila Schützer Mendes Ferreira

Orientador: Prof. Dr. Luiz Manoel Aleixo



**Campinas - SP
Dezembro de 1998**



UNIDADE	IQ
N.º CHAMADA:	IIUNICAMP
F	413e
V	Ex.
TOMBO BC	40395
PROC.	278/2000
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	R\$ 11,00
Data	16-02-00
N.º CPD	

CM-00138004-2

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA
UNICAMP**

F413e Ferreira, Keila Schutzer Mendes
 Estudos voltamétricos de eletrodos quimicamente modificados
 à base de pasta de carbono e sílica gel funcionalizada para determinação
 de cobre e prata / Keila Schutzer Mendes Ferreira. - - Campinas, SP: [s.n],
 1999.

Orientador: Luiz Manoel Aleixo.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto
 de Química .

1. Eletrodo quimicamente modificado. 2. Sílica gel funcionalizada.
 3. Determinação de cobre e prata. I. Aleixo, Luiz Manoel. II. Universidade
 Estadual de Campinas. III. Título.

"Não se glorie o sábio na sua sabedoria, nem o forte na sua força, nem o rico nas suas riquezas; mas o que se gloriar, glorie-se nisto: em me conhecer e saber que eu sou o senhor, e faço misericórdia, juízo e justiça na terra; porque destas cousas me agrado".

(Jeremias 9: 23, 24)

Aos meus pais, principalmente ao meu pai (in memória) que não mediu esforços para me educar, e me ajudar até onde cheguei. Agradeço a Deus pelo pai que me deu. Sem ele talvez não tivesse conseguido tanto incentivo e ajuda para continuar a estudar.

*Ao Gerson, Kamila e Kézia pela compreensão, paciência e dedicação
que tiveram todos estes anos.*

Obrigada

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Luiz Manoel Aleixo pela orientação, sugestões, incentivo e amizade.

Ao Prof. Dr. Oswaldo E.S. Godinho pelo apoio incentivo e amizade.

Ao Prof. Dr. Douglas W. Franco, pelas amostras cedidas das aguardentes.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas.

À Prof^a Dr^a Maria de Fátima Brito Souza, pelas sugestões.

Aos colegas do laboratório e funcionários do IQ/Unicamp, em especial as amigas Helena, Iara, Sandra e Melissa a amizade, sugestões, estímulo e paciência.

À Capes e CNPq pelas bolsas de estudo concedidas.

Agradeço a todos, o apoio e amizade que contribuíram para que este trabalho se tornasse uma realização.

Índice

Resumo.....	xiii
Abstract.....	xiv
1 - Introdução.....	1
1.1 - Polarografia de Corrente Contínua.....	2
1.2 - Voltametria de Pulso Diferencial.....	3
1.3 - Alguns Aspectos gerais do Cobre e Prata.....	7
1.4 - Eletrodos Quimicamente Modificados.....	8
1.5 - Acumulação sobre Eletrodos Modificados.....	9
1.6 - Voltametria com Pré-concentração e ou Redissolução.....	11
1.7 - Acumulação Adsorptiva em Eletrodos convencionais.....	13
1.8 Eletrodo Base.....	13
1.9 - Métodos de Imobilização do Modificador	14
1.10 - Eletrodos de Trabalho e Resposta Voltamétrica.....	14
1.11 - Análise de Cobre e Prata em Algumas Matrizes por meio de Voltametria de redissolução.....	17
2 - Objetivo do Trabalho.....	19
3 - Parte Experimental.....	20
3.1 - Equipamentos.....	20
3.2 - Reagentes.....	21
3.3 - Procedimento.....	22
3.3.1 - Preparação do eletrodo.....	22
3.3.2 - Voltametria Cíclica.....	23
3.3.3 - Pré-concentração do Eletrodo.....	23
3.3.4 - Etapas para otimização das condições de trabalho do EPCQM.....	24
3.3.5 - Procedimento básico de determinação.....	24
3.3.6 - Geometria do eletrodo de trabalho.....	25

3.3.7 - Agente Modificador da Sílica gel	26
4 - Resultados e Discussão.....	28
4.1 – Definições dos Parâmetros Operacionais.....	37
4.2 – Efeito da variação do pH.....	38
4.3 – Sentido da Varredura.....	40
4.4 - Regeneração da Superfície.....	48
4.5 – Geometria do Eletrodo.....	48
4.6 – Fatores que afetam as Etapas de Pré-concentração e Medida.....	48
4.7 – Tempo de Acumulação.....	49
4.8 – Concentração do Agente Modificador.....	57
4.9 – Construção da Curva de Calibração.....	57
4.10 - Estabilidade do EPCQM.....	70
4.11 - Prata e Cobre.....	70
4.12 - Utilização do EPCM Desenvolvido em Amostras Reais.....	72
5 - Conclusões.....	77
6 - Referências Bibliográficas.....	79

Lista de Figuras

- Figura 1.1** – Representação esquemática de um polarograma de corrente contínua de um processo de redução (varredura catódica).....3
- Figura 1.2** - Forma da onda de tensão no modo pulso diferencial.....4
- Figura 1.3** - Representação esquemática de um voltamograma de pulso diferencial.....5
- Figura 3.1** - Representação esquemática do eletrodo de trabalho.....22
- Figura 4.1** - Voltamogramas cíclicos obtidos com o EPCQM com 10% de Si-PMBI em KSCN 0,01 mol L⁻¹. Na ausência de Cu²⁺ (a) e na presença de Cu²⁺ (5,0x10⁻⁴ mol L⁻¹). Velocidade de varredura 50 mV s⁻¹, intervalo de potencial entre -0,4 V a 0,6 V versus Ag/ AgCl. Tempo de pré-concentração de 5 minutos em HNO₃ 10⁻⁵ mol L⁻¹. Potencial do pico anódico 0,380 V e potencial do pico catódico 0,066V.....30
- Figura 4.2** - Voltamograma cíclico obtido com o EPCQM com 10% de Si-PMBI em KCl 0,01 mol L⁻¹, 50 mV s⁻¹ na presença de Cu²⁺ (5,0x10⁻⁴ mol L⁻¹).....31
- Figura 4.3** - Voltamograma cíclico obtido com o EPCQM com 10% de Si-PMBI em KNO₃ 0,01 mol L⁻¹, 50 mV s⁻¹ na presença de Cu²⁺ (5,0x10⁻⁴ mol L⁻¹).....32
- Figura 4.4** - Voltamograma cíclico obtido com o EPCQM com 10% de Si-PMBI em KSCN 0,01 mol L⁻¹, 50 mV s⁻¹ na presença de Ag⁺ (5,0x10⁻⁴molL⁻¹).34
- Figura 4.5** - Voltamograma cíclico obtido com o EPCQM com 10% de Si-PMBI em KCl 0,01 mol L⁻¹, 50 mV s⁻¹ na presença de Ag⁺ (5,0x10⁻⁴ mol L⁻¹).....35

- Figura 4.6** - Voltamograma cíclico obtido com o EPCQM com 10% de Si-PMBI em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, 50 mV s^{-1} ; na presença de Ag^+ ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$).....36
- Figura 4.7** - Efeito do pH da solução de pré-concentração sobre o sinal voltamétrico de redissolução do cobre..... 39
- Figura 4.8** - Voltamograma de pulso diferencial obtido com EPCQM (com 10% de Si-PMBI) em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; após 5 minutos de pré-concentração em uma solução de Cu^{2+} $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,0.....42
- Figura 4.9** - Voltamograma de pulso diferencial obtido com EPCQM (com 10% de Si-PMBI) em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; após 5 minutos de pré-concentração em uma solução de Cu^{2+} $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,0.....43
- Figura 4.10** - Voltamograma de pulso diferencial obtido com EPCQM (com 10% de Si-PMBI) em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; após 5 minutos de pré-concentração em uma solução de Cu^{2+} $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,0.....44
- Figura 4.11** - Voltamograma de pulso diferencial obtido com EPCQM (com 10% de Si-PMBI) em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; após 5 minutos de pré-concentração em uma solução de Ag^+ $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,0.....45
- Figura 4.12** - Voltamograma de pulso diferencial obtido com EPCQM (com 10% de Si-PMBI) em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; após 5 minutos de pré-concentração em uma solução de Ag^+ $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,0.....46

- Figura 4.13** - Voltamograma de pulso diferencial obtido com EPCQM (com 10% de Si-PMBI) em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; após 5 minutos de pré-concentração em uma solução de Ag^+ $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a pH 5,0.....47
- Figura 4.14** - Evolução da corrente de pico de redissolução do cobre, em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, como função do tempo de pré-concentração, a pH 5,0 em HNO_350
- Figura 4.15** - Evolução da corrente de pico de redissolução do cobre, em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, como função do tempo de pré-concentração, a pH 5,0 em HNO_351
- Figura 4.16** - Evolução da corrente de pico de redissolução do cobre, em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, como função do tempo de pré-concentração, a pH 5,0 em HNO_352
- Figura 4.17** - Evolução da corrente de pico de redissolução do prata, em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, como função do tempo de pré-concentração, a pH 5,0 em HNO_354
- Figura 4.18** - Evolução da corrente de pico de redissolução do prata, em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, como função do tempo de pré-concentração, a pH 5,0 em HNO_355
- Figura 4.19** - Evolução da corrente de pico de redissolução do prata, em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, como função do tempo de pré-concentração, a pH 5,0 em HNO_356
- Figura 4.20** - Efeito da concentração de cobre em solução KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a corrente de pico.68
- Figura 4.21** - Efeito da concentração de cobre em solução KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a corrente de pico.....60

- Figura 4.22** - Efeito da concentração de cobre em solução de KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a corrente de pico.....62
- Figura 4.23** - Efeito da concentração de prata em solução de KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a corrente de pico.....64
- Figura 4.24** - Efeito da concentração de prata em solução de KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a corrente de pico.....66
- Figura 4.25** - Efeito da concentração de prata em solução de KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a corrente de pico.68
- Figura 4.26** - Voltamograma de pulso diferencial do EPCQM (10% DE Si-PMBI) em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mVs^{-1} , após 5 minutos de pré-concentração em solução de Cu^{2+} $1,1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e Ag^+ $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$71
- Figura 4.27** – Curva de adição de padrão para determinação do cobre na aguardente (Vila Velha). Voltametria de pulso diferencial: EPCQM (10% Si-PMBI) em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} , amplitude de pulso: 50 mV ; tempo de acumulação: 5 minuto sem HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$74
- Figura 4.28** - Curva de adição de padrão para determinação do cobre na aguardente (Azuladinha). Voltametria de pulso diferencial : EPCQM (10% Si-PMBI) em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; amplitude de pulso: 50 mV ; tempo de acumulação: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$75

Lista de Tabelas

- Tabela 4.1** – Variação da corrente de pico com a concentração de Si-PMBI na pasta de carbono.57
- Tabela 4.2** – Efeito da concentração de cobre(II) sobre a corrente de pico, em KSCN, numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$59
- Tabela 4.3** – Efeito da concentração de cobre(II) sobre a corrente de pico, em KCl, numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$61
- Tabela 4.4** – Efeito da concentração de cobre(II) sobre a corrente de pico, em KNO_3 , numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$63
- Tabela 4.5** – Efeito da concentração de prata (I) sobre a corrente de pico, em KSCN numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$65
- Tabela 4.6** – Efeito da concentração de prata (I) sobre a corrente de pico em KCl numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$67
- Tabela 4.7** – Efeito da concentração de prata (I) sobre a corrente de pico, em KNO_3 numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$69
- Tabela 4.8** – Resultados obtidos para determinação de cobre na aguardente (Vila Velha) pelo método de adição padrão.73
- Tabela 4.9** – Resultados obtidos para determinação de cobre na aguardente (Azuladinha) pelo método de adição padrão.73

Resumo

Um eletrodo quimicamente modificado à base de pasta de carbono e sílica gel funcionalizada com 3 (2-tiobenzimidazolil) propila (EPCQM) está sendo usado na pré-concentração e na determinação de Cu^{2+} e Ag^+ por voltametria de pulso diferencial com velocidade de varredura 5 mV s^{-1} e a amplitude de pulso para o Cu^{2+} é 50 mV e para a Ag^+ 100 mV . O estudo foi feito em meio aquoso em KCSN , KCl e KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, onde o Cu^{2+} e a Ag^+ são pré-concentrados no eletrodo sem aplicação de potencial. Verificou-se que a adsorção na superfície do eletrodo depende do pH das soluções, do tempo, da solução utilizada na pré-concentração, composição da pasta e de outras variáveis. A pré-concentração foi realizada em solução de $20,00 \text{ mL}$ de HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 5,0$) e a varredura de potencial de $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ para o Cu^{2+} e $-0,2 \text{ V}$ a $0,3 \text{ V}$ para a Ag^+ (varredura anódica). A irreversibilidade do processo do eletrodo foi verificado pelo deslocamento ou pela ausência da onda catódica quando utilizada a voltametria cíclica. Os resultados obtidos indicam a aplicabilidade do método na faixa de concentração para o cobre de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e para a prata $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, onde obteve uma linearidade, com 5 minutos de pré-concentração, sendo que o limite mínimo detectado foi de $1,10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ para o Cu^{2+} e Ag^+ . Este eletrodo foi avaliado quanto à possibilidade de ser utilizado para determinação de cobre em aguardentes. As determinações foram realizadas pelo método de adição padrão. O método apresentou um bom resultado.

Abstract

A chemically modified electrode based on carbon paste and functionalized silica gel-containing 3(2-thiobenzimidazolyl)propyl (EPCQM) was used for Cu^{2+} and Ag^+ preconcentration and determination by differential-pulse voltametry with a scan rate of 5 mV s^{-1} and a pulse amplitude of 50 mV for Cu^{2+} and 100 mV for Ag^+ . The research was carried out in aqueous solution with KSCN , KCl and KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, where the Cu^{2+} and Ag^+ are preconcentrated at the electrode surface without applied potential. It was found that the adsorption on the electrode surface depends on the solution's pH, time, solution used for pre-concentration, sample composition and some other factors. This pre-concentration was made in solution of $20,00 \text{ mL HNO}_3$ $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH}=5,0$) with the scan potential from $-0,4 \text{ V}$ a $+0,6 \text{ V}$ of Cu^{2+} and $-0,2 \text{ V}$ a $0,3 \text{ V}$ Ag^+ (anodic scan). The irreversibility of the electrode process was noted by the absence of the cathodic wave when cyclic voltametry was used. The results obtained showed the process to be applicable in the range of $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ to $1,89 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ for copper and $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ for silver, where a linearity, with 5 minutes of pre-concentration with a minimum detected limit of $1,10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ for both Cu^{2+} and Ag^+ was obtained. This electrode was considered to be used for determinations in sugar cane distillates (cachaças). Determinations were realized by means of the standard addition method. The developed procedure gave good results.

CAPÍTULO I

1. - Introdução

A voltametria é uma técnica que tem sido bastante utilizada nos últimos anos. Como resultado dos avanços na teoria e na instrumentação, esta técnica torna-se a cada dia uma ferramenta simples e poderosa, seja para estudos fundamentais, tais como investigações detalhadas de processos de eletrodos e seus mecanismos, seja para análise de traços. Destaca-se a voltametria de redissolução que tem sido uma das técnicas eletroanalíticas mais sensíveis para análises de traços.

A voltametria compreende um conjunto de técnicas eletroquímicas em que se estuda as relações corrente-potencial durante uma eletrólise em micro-escala que se desenvolve em uma célula eletrolítica submetida a uma varredura de potencial. A célula é composta de um eletrodo polarizável (eletrodo de trabalho) geralmente construído de um material inerte onde a espécie eletroativa de interesse é eletrolisada, um eletrodo de referência (eletrodo de calomelano saturado ou eletrodo de prata/cloreto de prata) e um eletrodo auxiliar, geralmente um fio de platina (VOGEL, 1981).

Os eletrodos se encontram imersos em uma solução da espécie eletroativa de interesse, diluída num meio adequado contendo um excesso de eletrólito inerte (eletrólito de suporte). A função deste eletrólito de suporte é reduzir a resistência do meio e eliminar a contribuição da corrente de migração (VOGEL, 1981). Estes três eletrodos estão ligados a um potenciostato, que gera a rampa de potencial, lê a corrente de interesse e fornece o sinal correspondente a essa leitura a um dispositivo apropriado de registro, dando origem a uma curva corrente-potencial chamada voltamograma (VOHRO, 1983).

Pode-se distinguir entre as técnicas voltamétricas que utilizam eletrodos de trabalho estacionário, e aquelas com eletrodos não estacionários. Entende-se por eletrodo não estacionário aquele cuja superfície é periódica e /ou continuamente renovada durante a eletrólise. Dentro do conjunto de técnicas que utilizam este tipo de eletrodo, a classe que faz uso de um eletrodo gotejante de mercúrio (EGM), chamada polarografia, é sem dúvida a mais importante, e é aplicada principalmente à análise de espécies redutíveis.

1.1 - Polarografia de Corrente Contínua

A polarografia de corrente contínua foi desenvolvida no início dos anos 20 pelo Prof. Jaroslav Heyrovsky. Nesta técnica, o potencial é aplicado à célula eletrolítica na forma de uma rampa linear que varia lentamente com o tempo ($2-5 \text{ mV s}^{-1}$). A corrente, da ordem de microampere, desenvolvida no eletrodo de trabalho (eletrodo gotejante de mercúrio, EGM), como consequência de um processo de eletrólise (oxidação ou redução) da espécie eletroativa em solução, é medida e registrada como função do potencial, continuamente durante a vida de cada gota, e atinge um valor limite (i_l) que depende da concentração do analito (c_a): $i_l = k c_a$; onde k é uma constante. O voltamograma obtido recebe o nome específico de polarograma, e assume a forma sigmoideal chamada onda polarográfica (ou voltamétrica) (VOHRO, 1983), ilustrado na Figura 1.1.

A polarografia pode ser: polarografia de corrente alternada, polarografia de onda quadrada e polarografia de pulso.

Pouco a pouco essas técnicas foram introduzindo importantes modificações com o objetivo de superar as dificuldades inerentes à polarografia de corrente contínua.

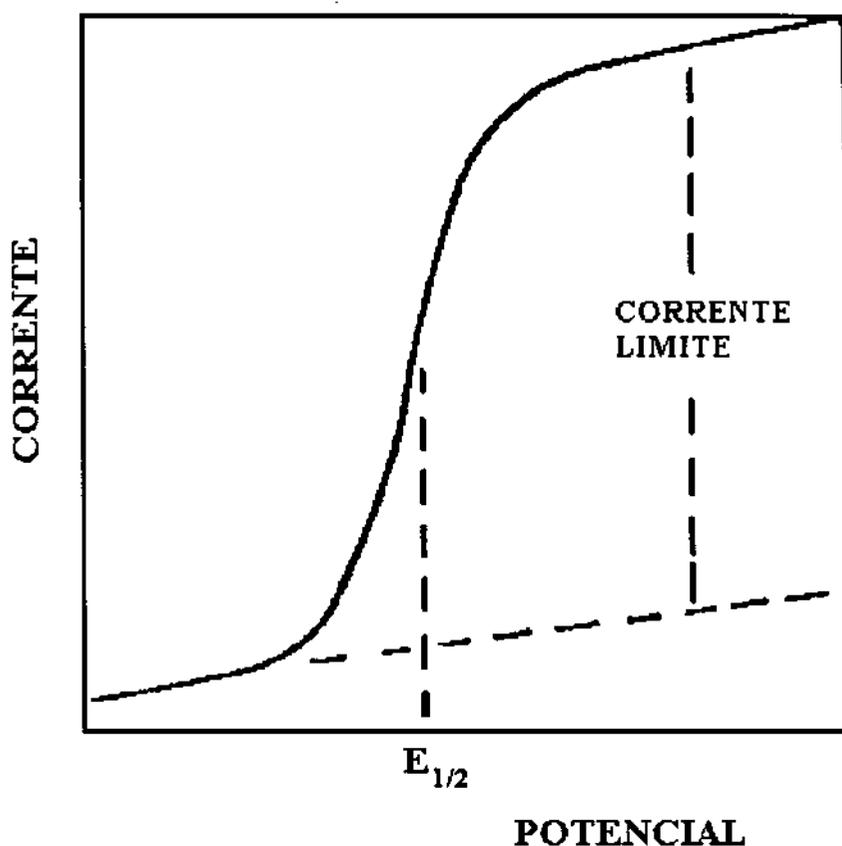


Figura 1.1 – Representação esquemática de um polarograma de corrente contínua de um processo de redução (varredura catódica).

A cada modificação surgia nova variante da técnica original. Dentre a grande variedade de técnicas voltamétricas modernas, a voltametria de pulso diferencial e a voltametria de redissolução têm alcançado um elevado índice de aplicação analítica e foram utilizados neste trabalho em particular. Ambas serão abordadas a seguir.

1.2 - Voltametria de Pulso Diferencial

A voltametria de pulso diferencial foi desenvolvida como uma modificação da Voltametria de Onda Quadrada, como mostra a Figura 1.2.

Nesta técnica, o potencial aplicado é o produto da superposição periódica

de pulsos de amplitude constante (5-100 mV) a uma rampa de potencial de corrente contínua, que cresce (ou decresce) lentamente com o tempo (2-100 mV s⁻¹). O pulso é repetido a intervalos de 0,2-5 s e tem a duração de 40-60 ms (FLATO, 1972 e WANG, 1985).

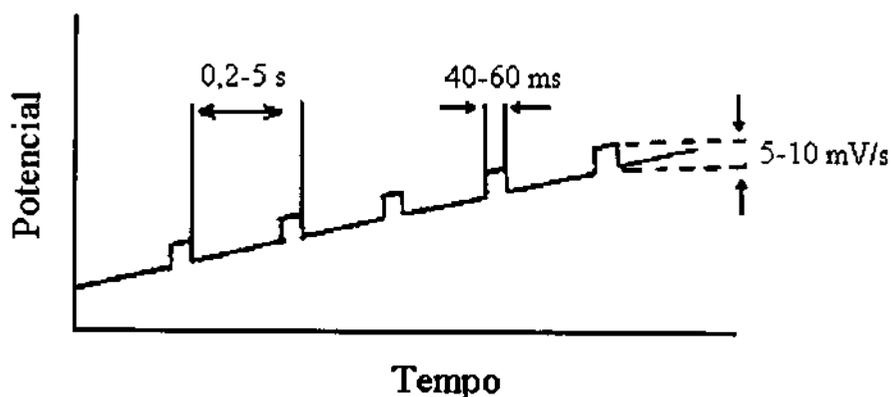


Figura 1.2 - Forma da onda de tensão no modo pulso diferencial

A medida da corrente é feita em dois pontos a cada pulso consecutivamente, imediatamente antes (15-20 ms) da aplicação do pulso, e o outro próximo ao fim deste. A primeira corrente é subtraída da segunda através de recurso instrumental. O sinal é registrado como uma função da rampa de varredura linear, dando origem a um voltamograma do tipo derivativo, como mostra a Figura 1.3, cuja altura é diretamente proporcional a concentração do analito (DILEY e WATSON, 1987).

O potencial de pico (E_p) é uma característica da espécie que está sofrendo eletrólise e, também do meio (pH, solução tampão, temperatura, eletrólito de suporte e outros). O potencial de pico não é igual ao potencial de meia onda ($E^{1/2}$). A diferença entre E_p e $E^{1/2}$ é dependente da técnica de excitação aplicada.

A principal vantagem da voltametria de pulso diferencial é o baixo limite de detecção que pode ser alcançado, numa concentração do analito entre 10^{-7} mol L⁻¹ e 10^{-8} mol L⁻¹. Outra vantagem é a curva em forma de pico, que oferece maior segurança na medida e na localização do potencial de pico

(CHRISTIAN, 1986). O eletrodo pode ser:

Métodos voltamétricos com pré-concentração (ou acumulação) são aqueles que incluem uma etapa inicial (eletrolítica ou não) para acumular o analito na superfície do eletrodo de trabalho, antes de submetê-lo à varredura de potencial. A etapa de pré-concentração pode ser considerada como uma extração, durante a qual o analito é acumulado sob condições hidrodinâmicas reproduzíveis a uma concentração maior que a existente na solução.

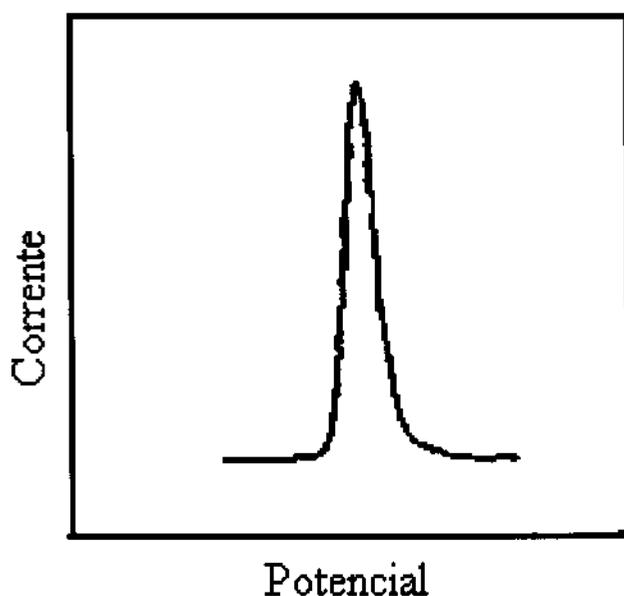


Figura 1.3 - Representação esquemática de um voltamograma de pulso diferencial.

Após um período de tempo controlado, o analito é depositado e então determinado por um procedimento voltamétrico (varredura linear, voltametria de pulso diferencial). Durante esta etapa, o analito é redissolvido e liberado na solução. Esta técnica é denominada de voltametria de redissolução (FLATO, 1972).

A pré-concentração ocorre via eletrodeposição, onde é aplicado ao eletrodo de trabalho por um tempo preciso um potencial específico constante, que provoca a eletrólise à superfície eletródica do analito ou de outra superfície

que reagirá com este. O eletrodo pode ser de diversos materiais, tais como mercúrio, ouro, prata, platina e carbono (vítreo, pasta, fibra, etc).

A varredura de potencial que resultará na redissolução do analito se dará na direção anódica (potenciais negativo) ou catódica (potenciais mais positivos), dependendo das características deste analito.

Vários estudos de pré-concentração alternativos têm sido propostos para analitos que não podem ser pré-concentrados por eletrólise. Estas novas alternativas incluem a acumulação adsortiva sobre eletrodos convencionais e reações específicas em eletrodos quimicamente modificados. Em ambos os casos pode haver ou não aplicação de potencial do eletrodo durante a deposição. A medida voltamétrica, como nos métodos com deposição eletrolítica, também pode ocorrer sob varredura anódica ou catódica, com ou sem redissolução do analito.

A pré-concentração do analito à superfície em eletrodos quimicamente modificados se fundamenta na capacidade de tais eletrodos em formar ligações químicas, se não específica, pelo menos seletivamente, com a espécie de interesse, sob condições controladas. Este fenômeno resulta da presença de um agente modificador da superfície do eletrodo em geral, um ligante que apresente grande afinidade pelo analito (BALDWIN *et al.*, 1986 e ZHANG e FU, 1991).

O analito pode ser uma espécie eletroinativa (MURRAY *et al.*, 1987) ou um composto orgânico, que se liga ao agente modificador por complexação (SUGAWARA *et al.*, 1991), troca iônica (WANG e MARTINEZ, 1988), por adsorção (KAUFFMANN *et al.*, 1990).

A funcionalização adequada da superfície resulta em um aumento da sensibilidade e/ou seletividade da medida eletroanalítica como um todo.

Para obter resultados satisfatórios, quando da aplicação de EPCQM, requer além da reprodutibilidade, o método para a modificação da superfície, reação entre o analito e o modificador, uma metodologia para regenerar a

superfície (remover o analito) depois da medida voltamétrica.

A escolha do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, é um aspecto muito importante na preparação de EPCQM. Este substrato deve apresentar e também ser adequado para o método de imobilização do agente modificador.

O carbono na forma de grafite é um material barato e versátil, e é apropriado para a preparação de eletrodos tais como o de pasta de carbono. Os eletrodos de pasta de carbono devido à sua facilidade de preparo e por apresentarem resposta voltamétrica estável, com corrente residuais baixas, numa faixa de potencial anódico relativamente ampla, são adequados à modificação química.

1.3- Alguns Aspectos Gerais do Cobre e Prata

O cobre é um metal abundante na natureza e um bom condutor de eletricidade. É classificado como um ácido mole ou ácido duro e na interação química um doador de elétrons.

Quando o cobre é um ácido duro (acceptor) ele se liga ao oxigênio formando uma ligação eletrovalente, considerando um ácido mole liga-se ao enxofre como doador de elétrons em ligações covalentes. O cobre pertence aos metais de transição, e é encontrado em dois estados de oxidação +1 e +2.

Em continentes como Ásia, Austrália, Europa, há uma grande reserva de cobre. As propriedades do cobre são: durabilidade, maleabilidade, condutividade, resistência a corrosão, etc. O cobre é usado como solda na indústria automotiva, de construção e na eletricidade.

O cobre forma complexos com bases fortes. Os complexos de cobre tem afinidade para ligar-se com o nitrogênio e o enxôfre.

A toxidez do cobre em plantas aquáticas é alta, sendo o mercúrio o metal

que apresenta toxidez mais alta do que o cobre. Em peixes de água doce o cobre é mais tóxico do que em água salgada, pois o cobre em água salgada tem uma grande capacidade de complexação com o sal. O cobre é tóxico para seres humanos devido as suas características intermediárias de se coordenar com ácido mole e duro (MOORE e RAMAMOORTHY, 1990).

A prata é um metal nobre, brilhante de dureza intermediária entre o cobre e o ouro. É o metal melhor condutor de calor e da eletricidade. A prata forma amálgamas com mercúrio.

De acordo com seu caráter nobre, a prata em forma compacta não se une diretamente com oxigênio. A prata fundida dissolve quantidades consideráveis de oxigênio e a maior parte do oxigênio é expulsa com a solidificação do metal. O ozônio ataca a prata, especialmente com aquecimento moderado, o metal enegrece devido à formação de óxido de prata (II). A prata tem grande afinidade pelo enxofre.

A prata é usada em jóias, moedas, confecção de aparelhos químicos, instrumentos médicos, etc. A prata coloidal por suas propriedades bactericidas, é usada para fins terapêuticos (OHLWEILER, 1971)

1.4 - Eletrodos Quimicamente Modificados

Os estudos dos eletrodos quimicamente modificados (EQMs) surgiram em 1970 onde tem sido objeto de crescente interesse pelos pesquisadores, e tem sido expandido nas áreas de eletroquímica, eletroanálise, eletrocatalise (DONG e CHE, 1991 e ATOGUCHI *et al.*, 1991), permeação de membranas (WANG e GOLDEN, 1989 e NELSON, 1991) e em sínteses eletroorgânicas (YAMAGISHI e ARAMATA, 1985 e COCHE e MOUTET, 1987).

Por serem eletrodos de fácil acesso, estão sendo bastante utilizados em determinação voltamétricas.

Em busca de uma maior sensibilidade e/ou seletividade muitos químicos

eletroanalíticos tem explorado o uso de EPCQM. Sensibilidades mais altas podem ser obtidas por pré-concentração de analitos e uma boa reprodutibilidade.

A pasta de carbono é feita com pó (carbono) e um líquido. As partículas desse grafite medem em média 5 a 20 μm . Este tamanho de partículas dá uma boa textura para a pasta (WANG e MAHMOUD, 1987; APTE *et al.*, 1990). Partículas menores de 0,2 μm são mais usadas em microeletrodos (BERG, 1991). Outro componente importante na pasta é o líquido que é misturado para homogeneizar a mistura. Este líquido teria que ser eletroinativo, quimicamente inerte, imiscível com a solução do analito, frequentemente emprega-se o nujol para este fim.

1.5 – Acumulação sobre Eletrodos Modificados

A investigação ampla e crescente de eletrodos modificados mostra as novas perspectivas e o sucesso destes eletrodos na solução de problemas analíticos.

A pré-concentração do analito à superfície de eletrodos quimicamente modificados se fundamenta na capacidade de tais eletrodos de formar ligações químicas, se não específica pelo menos seletivamente, com a espécie de interesse, sob condições controladas. Este fenômeno resulta da presença de um agente modificador da superfície do eletrodo, em geral um ligante que apresente grande afinidade com o analito (BALDWIN *et al.*, 1986 e ZHANG e FU, 1991), ou um trocador iônico (resina) (HERNÁNDEZ *et al.*, 1989), adsorção, ligação covalente, ou uma simples mistura com o material do eletrodo. O analito podendo ser uma espécie eletroinativa ou um composto orgânico (GUADALUPE e ABRUNÃ, 1986), se liga ao agente modificador por complexação (SUGAWARA *et al.*, 1991), troca iônica (GUADALUPE *et al.*,

1987), ligação covalente (PRICE e BALDWIN, 1980) ou mesmo adsorção (KAUFFMANN *et al.*, 1990). A funcionalização adequada da superfície resulta em significativos aumentos da sensibilidade e/ou seletividade da medida eletroanalítica como um todo. Limites de detecção da ordem de $1,0 \times 10^{-11}$ mol L⁻¹ já foram obtidos. Cheek e Nelson (CHEEK e NELSON, 1978) utilizaram um eletrodo de pasta de carbono contendo EDTA para pré-concentrar e determinar, por redissolução anódica, no modo pulso diferencial, íons Ag⁺ a concentração tão baixas quanto 10^{-11} mol L⁻¹.

A maioria das aplicações de eletrodos modificados envolve técnicas voltamétricas ou amperométricas, sendo também descritos na literatura alguns casos como eletrodos seletivos. Um poderoso recurso aplicado a detectores em fluxo é a utilização de EQM. Baldwin e Thomsen (BALDWIN e THOMSEN, 1991), apresentaram um estudo sobre a utilização destes detectores em análise de injeção em fluxo e em cromatografia líquida de alta eficiência.

A alta sensibilidade combinada com a seletividade da medida eletroquímica, é a principal razão da utilização dos eletrodos modificados. Isto pode ser obtido por meio de pré-concentração da espécie de interesse ou por eletrocatalise. A utilização de recobrimento com membranas poliméricas que bloqueiam o acesso de espécies interferentes à superfície do eletrodo também leva ao aumento da sensibilidade e da seletividade, embora a utilização de EQM não seja restrita à pré-concentração.

Há disponibilidade na literatura de excelentes artigos com informações detalhadas sobre as formas de aplicação eletroanalítica e os métodos de preparação mais comuns de EQM (BARD, 1983; MURRAY *et al.*, 1987; REDEPENNING, 1987 e MERZ, 1990).

Entre os aspectos mais importantes da preparação dos eletrodos modificados encontra-se a escolha do material para o eletrodo de base, cuja superfície sofrerá modificação. Este substrato deve apresentar características

eletroquímicas apropriadas e, ser adequado ao método de imobilização escolhido. Entre os materiais convencionais estão o ouro, a platina, o carbono vítreo, o mercúrio na forma de filme e a pasta de carbono.

Comparado a outros tipos de eletrodos modificados, são de interesse especial aqueles formados com pasta de carbono devido à sua preparação simples, com uma grande variedade de modificadores, sua fácil regeneração, por troca de superfície ou através de limpeza eletroquímica e mesmo química, e a baixa corrente de fundo observada.

Um método simples de preparação é misturar o modificador com a pasta de carbono, quando se obtém o eletrodo de pasta de carbono modificado (EPCM). O modificador, sendo um componente eletroativo ou não, fornece ao eletrodo uma característica específica para a determinação de certas substâncias, tomando possível a realização simultânea de separação e pré-concentração em matrizes complexas.

Eletrodos de pasta de carbono também têm recebido grande atenção no campo de biossensores (GORDON, 1995). Estes eletrodos são atrativos para modificação para uma variedade de materiais biológicos, como proteínas, tecidos de plantas e células, principalmente, pelo fato de que podem ser facilmente modificados sem a necessidade de métodos químicos rigorosos. Uma investigação ampla e crescente de eletrodos modificados mostra as novas perspectivas e o sucesso destes eletrodos na solução de problemas analíticos. Além da eletroanálise, que tem se destacado como uma das áreas mais ativas neste campo, os eletrodos quimicamente modificados (EQM) têm sido utilizados para outros fins que não analíticos, incluindo estudos básicos de eletrocatalise, de cinética de transferência de elétrons, de permeação de membranas, de síntese eletroorgânica e fotoeletroquímica (SOUZA, 1997).

1.6 – Voltametria com Pré-concentração e ou Redissolução

A técnica de análise de redissolução tem recebido considerável atenção entre as técnicas eletroanalíticas, em que a substância a ser determinada é pré-concentrada no eletrodo de trabalho antes da quantificação eletroquímica. A maioria das aplicações são referentes aos íons de metais pesados, os quais são depositados eletroliticamente e formam amálgama de mercúrio.

Os métodos voltamétricos com pré-concentração são aqueles que incluem uma etapa inicial (eletrolítica ou não), para acumular o analito à superfície do eletrodo de trabalho, antes de submetê-lo à varredura de potencial. Esta etapa de pré-concentração, pode ser efetivamente considerada como uma “extração”, durante a qual o analito é acumulado à superfície do eletrodo, sob condições hidrodinâmicas reprodutíveis, a uma concentração muito mais alta do que aquela em que existe originalmente em solução. Após um período de tempo, o analito depositado é determinado por um procedimento voltamétrico qualquer. Durante esta etapa, se o analito é redissolvido, liberado para a solução, a técnica recebe o nome de voltametria de redissolução (WANG, 1985).

Nos últimos anos, houve interesse na análise de importantes analitos orgânicos e inorgânicos que não são acessíveis às medidas de redissolução convencional, devido à natureza eletrolítica da etapa de acumulação. O aumento da sensibilidade pela acumulação do analito antes da etapa de medida voltamétrica tem levado ao desenvolvimento de métodos alternativos de pré-concentração, baseados principalmente na acumulação adsortiva.

A voltametria, quando seguida de pré-concentração não eletrolítica, apresenta dois caminhos de pré-concentração efetiva, que incluem a acumulação adsortiva em eletrodos convencionais e as reações específicas em eletrodos quimicamente modificados.

1.7 – Acumulação Adsorptiva em Eletrodos Convencionais

Em voltametria adsorptiva, um processo de adsorção espontânea em eletrodo estacionário é utilizado como etapa de pré-concentração efetiva para medir traços de importantes espécies que não podem ser acumuladas pela eletrólise. A pré-concentração é baseada na acumulação interfacial, isto é, não inclui qualquer processo faradaico (WANG, 1989).

1.8 – Eletrodo Base

Um aspecto muito importante na preparação do EQM é a escolha do material para o eletrodo base cuja superfície sofrerá a modificação. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização do agente modificador.

Entre os materiais mais convencionais estão ouro, platina, carbono vítreo, fibras de carbono e outros menos usuais (IMISIDES *et al.*, 1988).

O carbono na forma de grafite é um material barato, versátil, apropriado para a preparação de eletrodos, tais como pasta de carbono, grafite-epóxi, grafite prensado, carbono vítreo, etc.

O eletrodo de pasta de carbono por ter uma facilidade de preparo e uma resposta voltamétrica estável, com correntes residuais baixas, numa faixa de potencial anódico relativamente ampla, é sobre modo adequado à modificação química. Portanto sua utilização como base para EQMS tem sido bastante difundida nos últimos anos (HART e WRING, 1991).

1.9 – Métodos de Imobilização do Modificador

Uma forma de ancorar o agente modificador é simplesmente misturá-lo com o substrato do eletrodo. Esta técnica é adequada para modificar eletrodos à base de grafite em pó (pasta de carbono, grafite-epóxi, etc). A mistura deve ser bem homogênea, para obter uma boa reprodutibilidade.

Outra técnica para a preparação de eletrodos modificados é a polimerização *in situ* a partir de unidades monoméricas. É necessário que o filme formado seja condutor ou permeável ao eletrólito de suporte e ao analito. A cobertura polimérica pode ser obtida via eletropolimerização (CHA e ABRUNÃ, 1990) ou por meio de métodos não eletroquímicos (polimerização ativada por plasma, foto-induzida por UV, etc).

1.10 – Eletrodos de Trabalho e Resposta Voltamétrica

Em eletroanálise, tem aumentado o uso de eletrodos de pasta de carbono (EPC), devido à sua aplicabilidade em oxidações anódicas, envolvendo baixa corrente capacitiva e oferecendo uma superfície facilmente renovável e modificada e de baixo custo. A pré-concentração de certos analitos orgânicos hidrofóbicos em eletrodos de pasta de carbono envolve um processo de acumulação extrativa. Como a pasta de carbono consiste em uma mistura grafite em pó com um líquido orgânico aglutinante (nujol, silicone, vaselina), existe sempre a possibilidade de algum composto orgânico eletroativo ser extraído pela pasta, devido à sua solubilidade na fase orgânica (WANG, 1985a). O alto grau de seletividade em misturas com espécies adsorvidas e extraídas pode ser

alcançado com o ajuste cuidadoso das condições experimentais. Assim, a etapa de acumulação extrativa pode ser utilizada para separar, “*in situ*”, uma espécie eletroativa da outra (WANG, 1985; WANG e LUO, 1984).

A escolha do líquido da pasta é possível, nas considerações práticas de baixa volatilidade, pureza e economia estreitam a escolha para poucos líquidos. A composição da pasta afeta fortemente a reatividade do eletrodo porque o aumento no conteúdo do líquido diminui a taxa de transferência de elétrons, assim como a contribuição da corrente. Na ausência do líquido, o eletrodo de grafite seco produz rápida transferência de elétrons.

A pasta de carbono representa uma matriz conveniente para incorporação de uma variedade de modificadores apropriados, em que o modificador é simplesmente misturado com a pasta grafite/nujol, não necessitando ataques químicos individualizados para cada modificador. Uma desvantagem da pasta de carbono é a tendência do líquido orgânico se dissolver em soluções contendo uma fração apreciável de solvente orgânico.

A sensibilidade máxima da resposta voltamétrica pode ser obtida otimizando-se as condições de acumulação durante a etapa de pré-concentração. As melhores condições para acumulação máxima são normalmente encontradas examinando-se o aumento da corrente de pico. Em geral, apenas espécies adsorvidas fortemente, com coeficiente de adsorção grande ($>10^{-4}$ cm), são adequadas a medidas adsorptivas de redissolução e a adsorção pode proceder de maneira reprodutível (WANG, 1985).

A deposição do analito à superfície do eletrodo é função de vários parâmetros, como solvente, material do eletrodo, potencial, tempo, pH, força iônica, transporte de massa e temperatura (WANG, 1985a, HU *et al.*, 1993). Analitos diferentes podem responder diferentemente às mudanças nestes parâmetros, os quais podem ser úteis analiticamente.

Além das variáveis envolvidas na etapa de adsorção, outros parâmetros,

como velocidade de varredura, amplitude ou frequência, que estão diretamente relacionados com a medida voltamétrica, podem ser otimizados, influenciando outras características de respostas, como a linha base, forma de pico, seletividade e reprodutibilidade (HERNÁNDEZ *et al.*, 1992a).

Dependendo das propriedades redox das espécies acumuladas, estas podem ser quantificadas pela varredura de potencial nas direções catódica e anódica. Entre os vários modos voltamétricos, os mais utilizados são varredura linear, pulso diferencial e onda quadrada. A etapa de medida pode ser realizada em solução mais favorável que a original, como a transferência de uma amostra mais complexa para uma solução apenas do eletrólito (troca do meio), entre a etapa de pré-concentração e medida. A seletividade é melhorada desde que interferências das espécies eletroativas da solução sejam eliminadas tais operações podem ser acompanhadas usando-se sistemas de injeção de fluxo, oferecendo vantagens adicionais de rapidez, reprodutibilidade, volumes pequenos da amostra e automação (VILLAR *et al.*, 1992 e KALVODA, 1994).

Independentemente do modo voltamétrico empregado, a saturação da superfície do eletrodo resulta em desvio da linearidade na curva de calibração. Isotermas de adsorção linear são obedecidas e a resposta é linear para níveis baixos do analito (10^{-7} mol L⁻¹ a 10^{-10} mol L⁻¹), para os quais o método é usualmente empregado. Dependendo das condições de operação, são observados desvios da linearidade a altas concentrações. A faixa de linearidade varia entre diferentes substâncias, baseadas em sua hidrofobicidade, tamanho ou orientação na superfície (WANG, 1985a) meios para estender a faixa linear incluem o uso de tempo de pré-concentração curto, velocidade de agitação baixa e amostras diluídas. O uso da curva de calibração permite quantificar sobre toda a faixa de concentração (WANG *et al.*, 1985). O método de adição padrão é adequado para quantificar na faixa linear, onde três adições são recomendadas para assegurar que a resposta esteja na porção linear (ZENG *et*

al., 1993).

O uso de eletrodos estacionários na voltametria adsortiva de redissolução (VAR) possibilita o aumento na concentração superficial oferecendo baixo limite de detecção. De um modo geral, o eletrodo de mercúrio de gota pendente (EMGP) é o mais utilizado para a determinação de espécies redutíveis, enquanto eletrodos de platina, de carbono (fibra de carbono, pasta de carbono e grafite impregnado com parafina), são empregados para medir espécies oxidáveis (WANG, 1985). O eletrodo de mercúrio oferece melhor limite de detecção (10^{-10} mol L⁻¹ a 10^{-11} mol L⁻¹) devido à sua baixa corrente de fundo, quando comparados com os obtidos em eletrodos sólido (10^{-8} mol L⁻¹ a 10^{-9} mol L⁻¹).

1.11 - Análise de Cobre e Prata em Algumas Matrizes por Meio de Voltametria de Redissolução

AGRAZ et al. (1996) desenvolveu um eletrodo pasta de carbono modificado com uma resina cheliteP, contendo um grupo amino-fosfórico na determinação e especiação do cobre. As análises de cobre foram desenvolvidas pelo método de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Os complexos de cobre tem como função a característica de propriedades cinéticas e termodinâmicas. O método foi aplicado em amostra de água, onde o cobre está presente.

A determinação e a especiação do cobre com um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado com DOWEX 50 W-8X, uma resina de troca iônica, foi investigado um modelo para amostra real com o metal livre em solução por voltametria redissolução (LABUDA *et al.*, 1995), podemos acumular o cobre à superfície do eletrodo.

O mineral argila montmorillonite foi testado como modificador para o estudo de eletrodo de pasta de carbono modificado na determinação de cobre(II)

por voltametria de pulso diferencial. O limite de detecção é $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ com um tempo de acumulação de 10 minutos, em circuito aberto. A curva de calibração obteve uma linearidade em $4,0 \times 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ a $8,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ (KULA, 1996).

A aplicação do eletrodo de pasta de carbono modificado demonstra um aumento na sensibilidade e seletividade do cobre(II) com o modificador α -benoin oxime (cupron) na voltametria redissolução (PENG *et al.*, 1996). O eletrodo foi feito com 25% de óleo mineral, (petróleo). O limite de detecção foi $3,0 \times 10^{-10} \text{ g mL}^{-1}$ com um tempo de acumulação de 10 minutos. O eletrodo apresenta uma boa sensibilidade na determinação de cobre(II) em amostras de águas poluídas.

BAE *et al.* (1995), apresentaram um estudo voltamétrico na determinação de cobre(II), com eletrodo de pasta de carbono, incorporado alga *Anabaena*, e coberto por um filme de nafion 10%, para evitar acúmulo na superfície do eletrodo.

O cobre(II) foi depositado na superfície do eletrodo durante 15 minutos, em solução de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, foi empregado a voltametria de pulso diferencial, obtendo-se um pico anódico em $-0,1 \text{ V}$. Obteve-se uma linearidade na curva de calibração em $2,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e o limite de detecção foi de $7,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

WON *et al.* (1995) desenvolveram um eletrodo de pasta de carbono modificado, incorporando GHA, glyoxal bis(2-hydroxyanil), com o pó de carbono e nujol. Foi usada voltametria de pulso diferencial, cíclica e redissolução para as determinações de Ag(I) e Hg(II). As medidas foram realizadas em solução de acetato onde a Ag(I) e Hg(II) foram pré-concentrados. O limite de detecção para Ag(I) foi $1,0 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$ e para Hg(II) foi de $1,0 \times 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo foi usado na determinação de Hg(II) em urina.

CAPÍTULO II

2 - Objetivo do Trabalho

O interesse no desenvolvimento de novas formas de acumulação de analitos sobre a superfície de eletrodos antes de sua quantificação voltamétrica é evidenciado pelo grande número de publicações sobre o assunto nos últimos anos.

O objetivo deste trabalho consistiu no estudo voltamétrico de um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado (EPCQM), sensível aos metais cobre e prata.

Foi utilizado como agente modificador sílica gel funcionalizada 3-(2-tiobenzimidazolil) propil, que apresenta grande afinidade por íons Cu^{2+} e Ag^+ . Para o desenvolvimento do trabalho foi escolhido a técnica de voltametria de pulso diferencial devido a sua alta sensibilidade e resolvabilidade.

A voltametria de pulso diferencial foi a técnica escolhida para a quantificação do cobre e prata através da pré-concentração no eletrodo. Com a finalidade de se obter a sensibilidade máxima, foi necessário encontrar as melhores condições de trabalho, tanto para a etapa de acumulação, como para a etapa voltamétrica. Assim, foram investigadas: (a) variáveis que afetam o grau de adsorção (pH, tempo de acumulação, concentração do agente modificador na pasta) e (b) variáveis que afetam a resposta voltamétrica (pH do eletrólito suporte, velocidade de varredura e amplitude de pulso).

Visando ilustrar a ampla possibilidade de aplicação analítica oferecida pelo uso do eletrodo de pasta de carbono modificado foi escolhido aguardente para determinação de cobre.

CAPÍTULO III

3 - Parte Experimental

3.1 – Equipamentos

As medidas voltamétricas no modo pulso diferencial foram feitas em um polarógrafo da Princeton Applied Research, modelo 384B, acoplado a um registrador Houston Instrument Hiplot DMP-40 series Digital Plotter. Duas células foram utilizadas, uma na qual a solução foi pré-concentrada e a outra contendo um eletrólito adequado para a medida voltamétrica. Os eletrodos e componentes da célula voltamétrica foram os seguintes:

- a) eletrodo de trabalho – eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado (EPCQM) com sílica gel funcionalizada com grupo 3-propil(2-mercaptobenzimidazolil), (Si-PMBI);
- b) eletrodo de referência – eletrodo de Ag/AgCl, KCl saturado da Methrom (mod. 6.0724.140);
- c) eletrodo auxiliar – eletrodo de platina da Radelkis (mod. OH – 0961P)

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos em um Potenciostato Eco Chemie Autolab PGSTAT 20 interfaciado com microcomputador, sendo utilizado o mesmo conjunto de eletrodos. Os ajustes de pH foram feitos com um eletrodo de vidro combinado em pH-metro B274 Micronal.

3.2 – Reagentes

As pastas de carbono modificadas foram preparadas a partir dos seguintes reagentes:

- Grafite UCP-1-200u (Ultra Carbon Corp.)
- Óleo mineral (Schering S/A)
- Sílica funcionalizada Si-PM B7, preparada de acordo com Moreira e Gushiken (MOREIRA et al 1994)

Na preparação das soluções aquosa de eletrólito de suporte foi utilizado KSCN, KCl e KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (pH=5,0). Foram usadas soluções padronizadas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,10 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e AgNO_3 $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a limpeza do eletrodo de trabalho foi utilizado uma solução aquosa de KCN $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ em meio alcalino a um pH cerca de 10,0.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

3.3 - Procedimento

3.3.1 - Preparação do Eletrodo

As pastas de carbono quimicamente modificadas foram preparadas misturando-se grafite em pó, óleo mineral e Si-PMBI, numa composição final de 50%, 40% e 10% de cada um respectivamente. Após homogeneização, preencheu-se com a pasta, até cerca de 2,5 cm de profundidade, a ponta de um tubo de vidro de 12 cm de altura e diâmetro interno de 3,0 mm, com base inclinada.

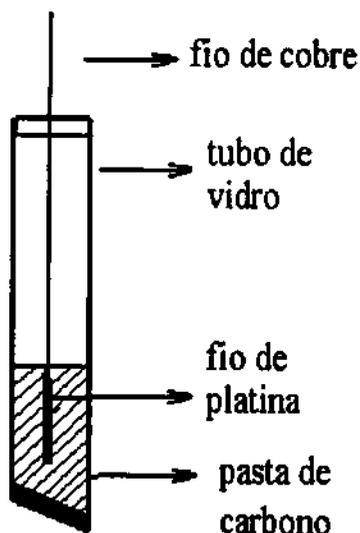


Figura 3.1 - Representação esquemática do eletrodo de trabalho.

O contato elétrico foi feito através de um fio de platina, inserido na pasta e soldado a um fio de cobre Figura 3.1. A superfície da pasta foi polida sobre papel sulfite apoiado em placa de vidro lisa (MOREIRA *et al.*, 1994 e FILHO *et al.*, 1994).

3.3.2 - Voltametria Cíclica

O EPCQM foi imerso em 25,00 mL de solução do eletrólito de suporte, KSCN, KCl ou KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, contendo $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ou AgNO_3 $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e os voltamogramas cíclico repetitivos foram registrados com velocidade de varredura linear de 5 a 500 mV s^{-1} , na faixa de potencial $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$.

3.3.3 - Pré-concentração no Eletrodo

O eletrodo de trabalho foi submetido ao procedimento de pré-concentração que consistiu de 4 condicionamentos. Estes condicionamentos são ativações da superfície do eletrodo para obter respostas reprodutíveis.

O procedimento básico para o condicionamento do eletrodo de trabalho consistiu em mergulhar o eletrodo de trabalho, em circuito aberto sob agitação, em uma solução 20,00 mL de HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0) e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou AgNO_3 $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ durante 5 minutos. Após esta etapa, o eletrodo de trabalho, juntamente com o eletrodo de referência e o contra eletrodo foram introduzidos na célula eletrolítica contendo 25,00 mL de solução KSCN, KCl e KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de um destes eletrólitos, para obter os voltamogramas.

As varreduras foram feitas na faixa de potencial de $-0,4 \text{ V}$ a $+0,6 \text{ V}$ (varredura anódica) para o cobre e $-0,2 \text{ V}$ a $+0,2 \text{ V}$ para a prata (varredura anódica). Posteriormente, o eletrodo de trabalho é mergulhado novamente, em circuito aberto, sob agitação numa solução de KCN $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ por aproximadamente 1 minuto para limpeza do eletrodo.

Para a limpeza do material utilizado na etapa de pré-concentração para as medidas voltamétricas, com exceção do eletrodo de trabalho, foi utilizado

solução de HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ para evitar problemas de contaminação ao nível de traço e, em seguida, água destilada.

3.3.4 - Etapas para otimização das condições de trabalho do EPCQM

Para a realização de medidas efetivas, o eletrodo foi imerso na solução do eletrólito de suporte e submetido a várias varreduras (condicionamento da superfície) e, posteriormente, às etapas de pré-concentração em circuito aberto, medida voltamétrica e regeneração da superfície.

O condicionamento é uma ativação da superfície que prepara o eletrodo para dar respostas reprodutíveis. Portanto, imediatamente antes de ser efetivamente utilizado em uma série de medidas, o eletrodo tinha de ser ativado, tendo ele uma superfície recém-preparada. O condicionamento foi obtido mediante 4 repetições do procedimento básico, a partir de uma solução de Cu^{2+} $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ou Ag^{+} $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Para a ativação de uma superfície recém-preparada o tempo de pré-concentração foi de 5 minutos.

3.3.5 - Procedimento básico de determinação

a) Pré-concentração (acumulação)

O EPCQM foi imerso em $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ou $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ Ag NO_3 mol L^{-1} em 20,00 mL de HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (pH 5,0), sob agitação magnética, em circuito aberto durante 5 minutos. Em seguida o eletrodo foi retirado da solução e seco com papel absorvente, para eliminar qualquer resíduo da solução de acumulação.

b) Medida eletroquímica

O eletrodo foi transferido para a célula de medida, contendo 25,00 mL de solução KSCN, KCl ou KNO₃ 0,01 mol L⁻¹, renovada a cada medida, iniciando a varredura de potencial no modo pulso diferencial para o cobre de -0,4 V a +0,6V e para a prata -0,2 V a +0,2 V versus Ag/AgCl (para a prata houve uma variação de potencial dependendo do eletrólito de suporte por exemplo, KCl -0,1 V a 0,3 V e KNO₃ -0,1 V a 0,4 V). Utilizou-se uma varredura de 5 mV s⁻¹ e a amplitude de pulso para o cobre foi de 0,050 V e para a prata 0,100 V. Este procedimento é conhecido como “troca de meio”, ou seja, a pré-concentração é feita em um meio e a medida voltamétrica em outro. Isto permite eliminar interferências e escolher eletrólitos de suporte mais adequados à medida voltamétrica, entre outros procedimentos.

c) Renovação da superfície

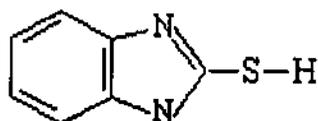
Após a determinação voltamétrica, a superfície do eletrodo foi mergulhado numa solução de KCN 0,1 mol L⁻¹, aproximadamente 1 minuto, tempo suficiente para que o eletrodo fosse limpo totalmente, obtendo-se assim uma boa reprodutibilidade (WANG e BONAKDAN, 1988).

3.3.6 - Geometria do eletrodo de trabalho

O aparecimento de bolhas de gás na superfície do eletrodo de trabalho, quando imerso em solução, afeta a resposta do mesmo, comprometendo a precisão e exatidão das medidas. Este problema foi contornado construindo-se o eletrodo com a base inclinada, o que permite o deslizamento mecânico das bolhas, não afetando a sua resposta, como mostra a Figura 3.1.

3.3.7 - Agente modificador da sílica gel

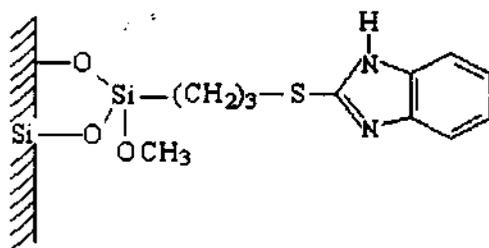
O agente modificador da superfície da sílica gel utilizado neste trabalho o tio-composto 2-mercaptobenzimidazol (1) é conhecido como reagente analítico já há bastante tempo. Após sua utilização como complexante para a determinação gravimétrica de vários íons metálicos tais como Cu(II), Cd(II), Pb(II), Bi(II), Au(I) e Hg(II) (MOREIRA, 1990 e KOVALENKO *et al.*, 1977), foi introduzido como espectrofotométrico para o paládio prata, telúrio, selênio e mercúrio (XAVIER 1958).



1-2-mercaptobenzimidazol

(1)

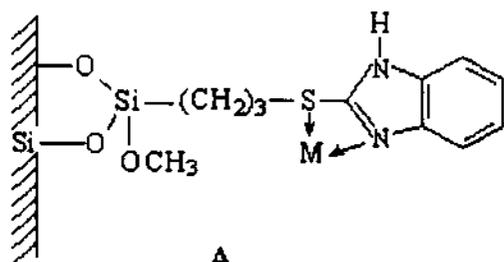
Moreira *et al.* (MOREIRA *et al.*, 1994) ancoraram este reagente (1) em sílica gel, via silanização e verificaram que o produto obtido 3(2-tiobenzimidazolil) propil-sílica gel (Si-PMBI) (2) adsorve de suas soluções aquosas Cu (II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Hg(II), na seguinte ordem de afinidade, entre pH 3,0 e 5,0 Hg(II) > Cd(II) >> Cu(II) ~ Zn(II) ~ Pb(II). Em face destes dados, a pré-concentração de Cu(II) e depois de Ag(I), poderia ser alcançada com um eletrodo quimicamente contendo 3 (2-tiobenzimidazolil) propil – sílica gel (Si-PMBI) (2) como modificador. Portanto estes íons metálicos foram escolhidos como analitos a serem determinados por voltametria de pulso diferencial, após acumulação via complexação, em um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado contendo a espécie (2).



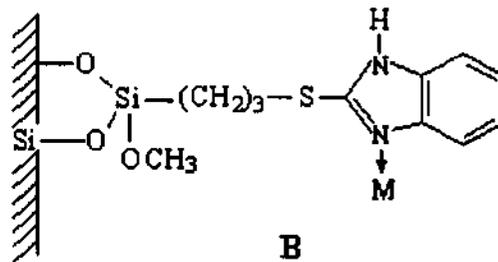
3(2-tiobenzimidazolil) propil-sílica gel
(Si-PMBI)

(2)

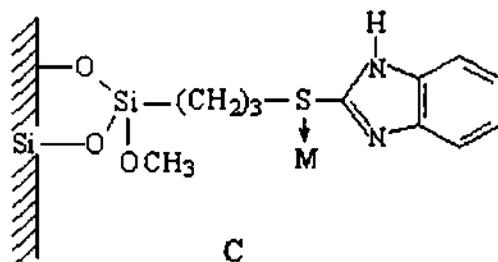
O ligante ancorado apresenta dois sítios de complexação; o átomo de enxofre e o átomo de nitrogênio piridínico. As estruturas A, B e C ilustram os três possíveis modos de coordenação envolvendo os pares de elétrons livres destes átomos (3); M representa o cátion metálico.



A



B



C

(3)

CAPÍTULO IV

4 - Resultados e Discussão

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica bastante difundida para determinação de certas características de eletrodos modificados, devido a sua simplicidade e facilidade de interpretação dos voltamogramas obtidos, fornecendo informações qualitativas sobre as reações de eletrodos. Na voltametria cíclica o eletrodo de trabalho é submetido a uma varredura de potencial que varia linearmente com o tempo começando a partir de um ponto onde não ocorrem reações de eletrodo e movendo-se em direção a potenciais que provocam oxidação ou redução da espécie em estudo. Após ultrapassar a região de potencial em um ou mais processos de eletrodo ocorrem, o sentido da varredura é invertido e as reações de eletrodo de intermediários e/ou produtos formados durante a varredura direta frequentemente podem ser detectadas.

A Figura 4.1 mostra um voltamograma cíclico correspondente a uma varredura em branco de um EPCQM contendo 10 % de Si-PMBI, em KSCN a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, na faixa de potencial de $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ e uma velocidade de varredura 50 mV s^{-1} versus Ag/AgCl, KCl saturado. As correntes residuais deste eletrodo no voltamograma (Figura 4.1a), são extremamente baixas. Podemos observar que o agente modificador não é eletroativo nesta faixa de potencial, o que garante a estabilidade eletroquímica do eletrodo. A Figura 4.1b, mostra um voltamograma cíclico do mesmo eletrodo em solução de KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ e cobre, onde podemos observar um pico anódico a $0,380 \text{ V}$ e um pico catódico a $0,066 \text{ V}$. O pico catódico não apresenta um potencial bem definido, e sim uma faixa de potencial. Tanto este fenômeno, quanto o ΔE entre os picos catódico e anódico, demonstram que o processo de eletrodo neste meio é irreversível.

A Figura 4.2 mostra um voltamograma cíclico de um EPCQM contendo 10 % de Si-PMBI em KCl a $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ no intervalo de potencial entre $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$, numa velocidade de varredura de 50 mVs^{-1} versus Ag/AgCl, KCl saturado. Foi observado um pico anódico a $-0,025 \text{ V}$ e um pico catódico a $-0,166 \text{ V}$; neste voltamograma cíclico os picos também mostram uma irreversibilidade do sistema. A Figura 4.3 ilustra um voltamograma cíclico nas mesmas condições anteriores, com eletrólito suporte KNO_3 . Obteve-se um voltamograma cíclico com um pico anódico a $0,132 \text{ V}$ e um pico catódico a $-0,257 \text{ V}$ e também mostra uma irreversibilidade do sistema.

A função do eletrólito de suporte é reduzir a resistência do meio e eliminar a contribuição da corrente de migração.

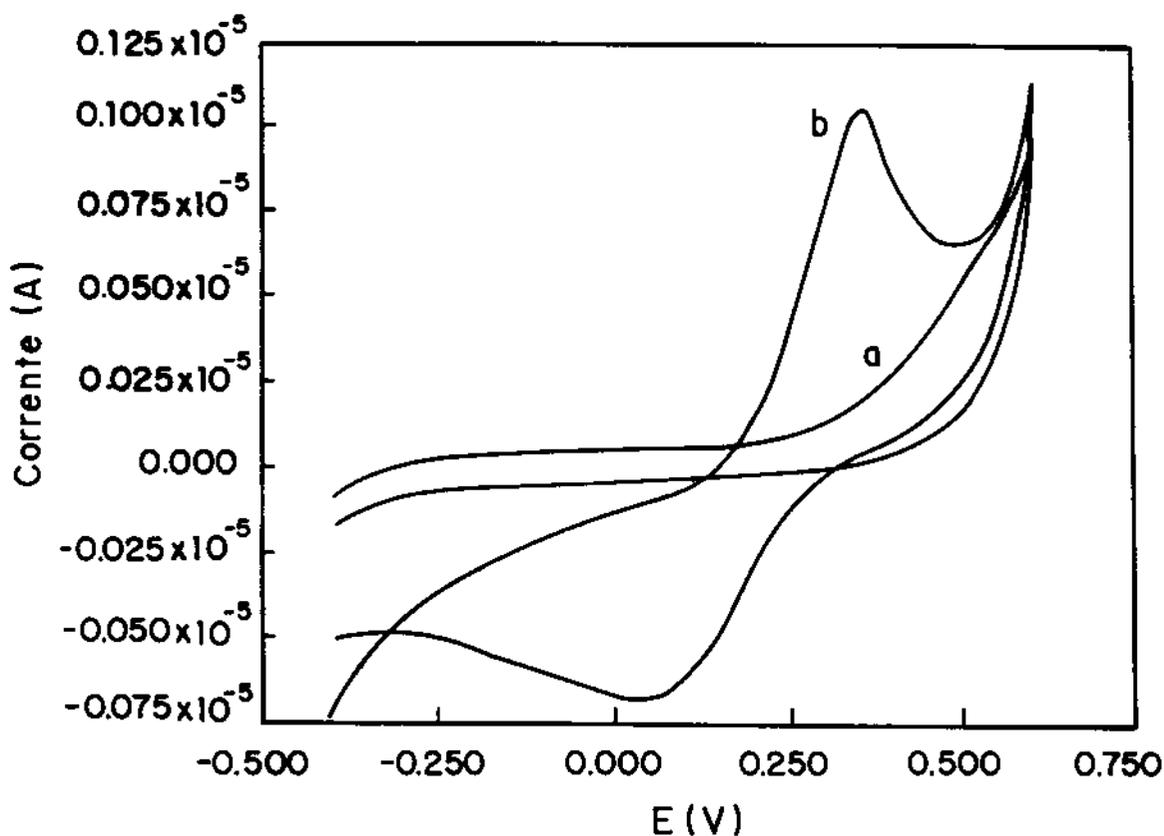


Figura 4.1 - Voltamogramas cíclico obtidos com o EPCQM com 10% de Si-PMBI, em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Na ausência de Cu^{2+} (a) e na presença de Cu^{2+} de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (b). Velocidade de varredura 50 mV s^{-1} , intervalo de potencial entre $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl. Tempo de pré-concentração de 5 minutos HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Potencial do pico anódico $0,380 \text{ V}$ e potencial do pico catódico $0,066 \text{ V}$.

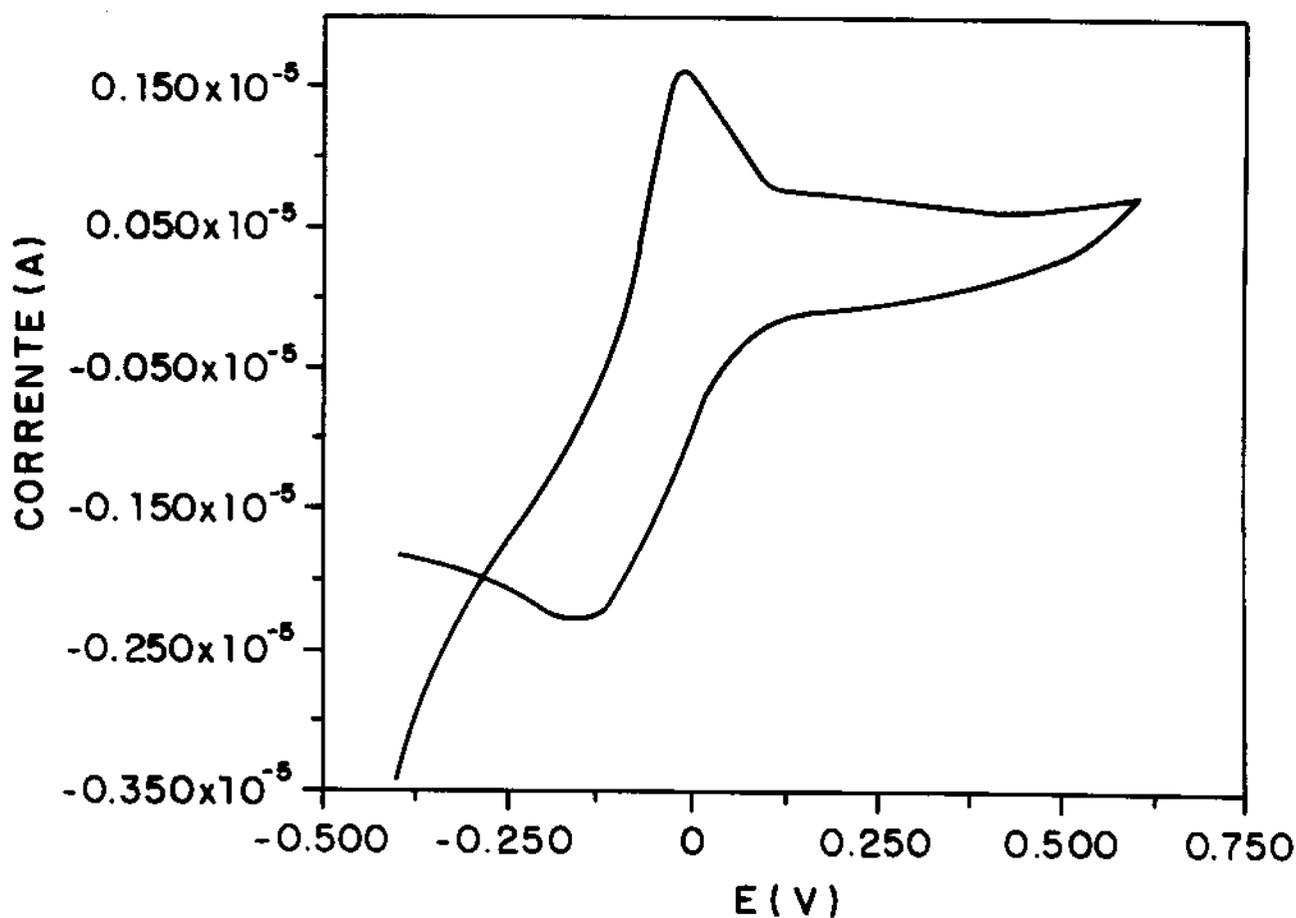


Figura 4.2 - Voltamograma cíclico do EPCQM em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura de 50 mV s^{-1} , intervalo de potencial entre $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl. Tempo de pré-concentração de 5 minutos HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, concentração de cobre $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Potencial do pico anódico $-0,025 \text{ V}$ e potencial do pico catódico de $-0,166 \text{ V}$.

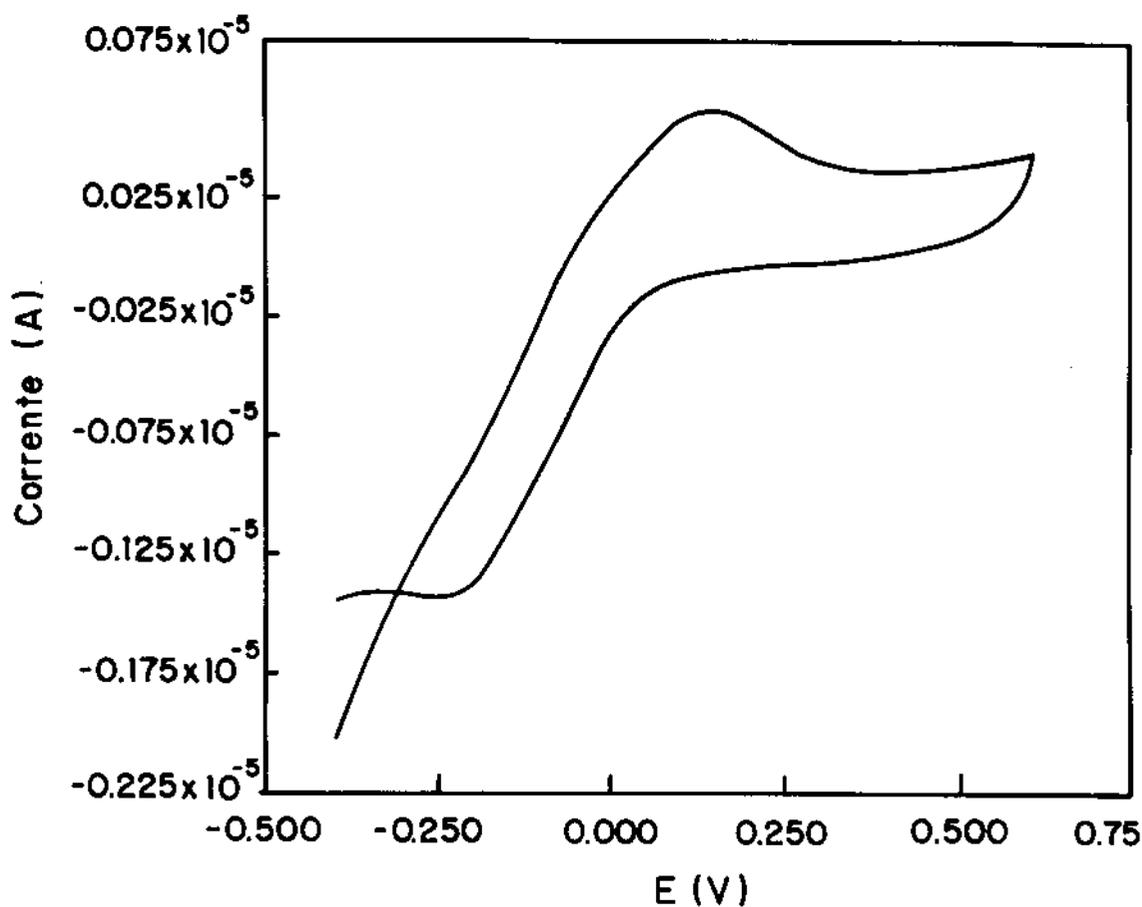


Figura 4.3 - Voltamograma cíclico obtido com o EPCQM em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl . Tempo de pré-concentração de 5 minutos HNO_3 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, concentração do cobre $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Potencial do pico catódico: $-0,257 \text{ V}$ e potencial do pico anódico: $0,132 \text{ V}$.

Para a prata, podemos observar nas mesmas condições estudadas para o cobre, foi observado para KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ dois potenciais de pico anódico $0,038 \text{ V}$ e $0,094 \text{ V}$. Esse segundo pico pode ser uma ação do efeito complexante do KSCN com a prata, e um potencial de pico catódico de $-0,167 \text{ V}$. Para o KCl, o potencial de pico anódico é $0,154 \text{ V}$. Para o KNO_3 , o potencial de pico anódico é $0,290 \text{ V}$ e o potencial de pico catódico é $0,072 \text{ V}$. Para a prata, os voltamogramas cíclicos demonstram que o processo de eletrodo neste meio é irreversível. A reversibilidade diz respeito a cinética ou a velocidade da reação de eletrodo, e a ocorrência ou não desta reação em condições de equilíbrio.

Em um processo de eletrodo considerado reversível, frente a uma dada técnica voltamétrica, a reação inversa de regeneração da espécie original a partir dos produtos ocorre nas proximidades de E_p ou ao $E_{1/2}$ da reação direta, a uma velocidade apreciável, se comparada a velocidade de varredura de potencial. Assim, o sentido do processo para íons ou moléculas individuais se inverte contínua e rapidamente, e o processo global, que é o saldo líquido destes fenômenos opostos, ocorre em estado de equilíbrio. Portanto, o potencial é controlado pela diferença de energia entre a espécie original e os produtos da reação de eletrodo (DILEY e WATSON, 1987).

Quando o processo é irreversível, a reação oposta é muito lenta. Desse modo, o potencial da reação está relacionado apenas com a espécie de partida e com a velocidade da reação original e não com o produto. Neste caso, o processo de eletrodo ocorre fora do equilíbrio.

Para um dado sistema em que é aplicada a técnica de voltametria cíclica, se a reação eletroquímica original é termodinamicamente reversível, o pico de reoxidação ou redução do produto deve ocorrer quase ao mesmo potencial da reação direta (separado por $59/n \text{ mV}$). No caso de um processo irreversível, o referido pico ou estará ausente ou muito afastado do pico original.

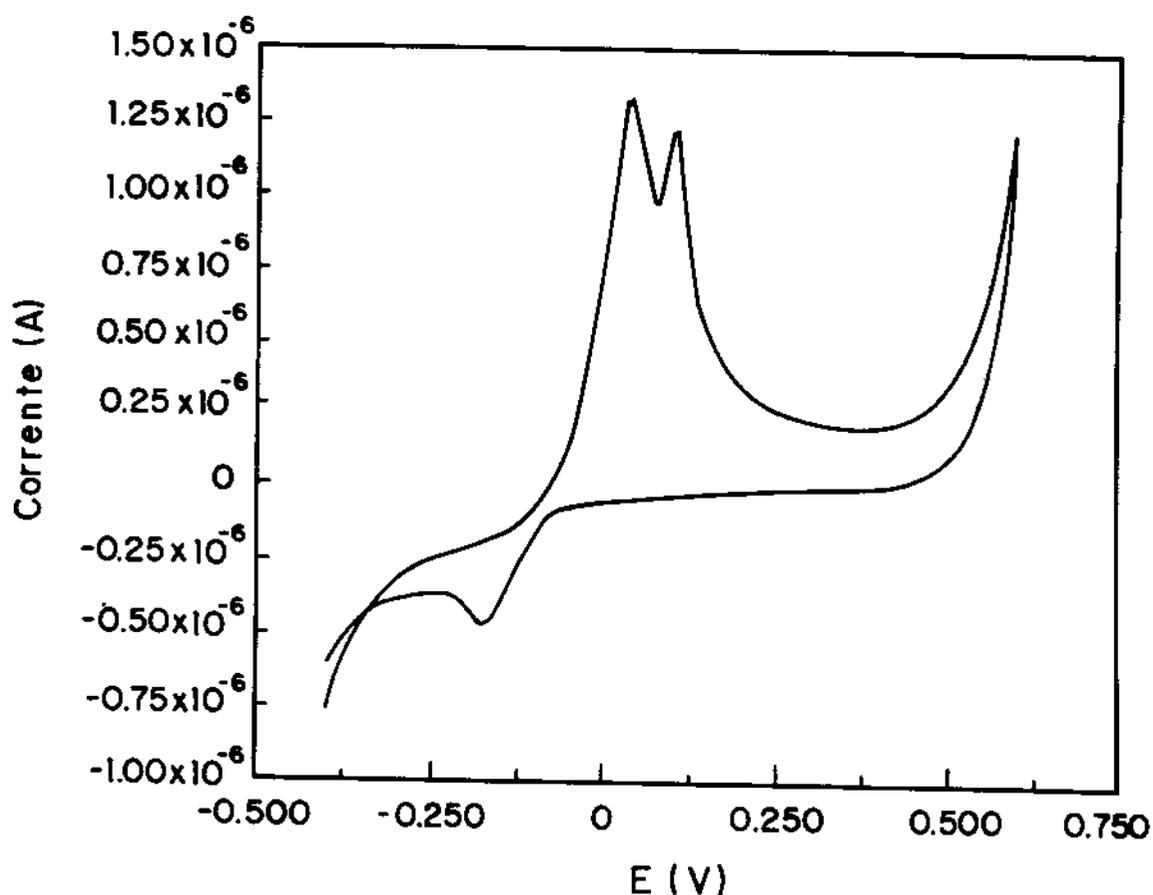


Figura 4.4 – Voltamograma cíclico obtido com o EPCQM em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl . Tempo de pré-concentração 5 minutos HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, concentração de prata $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Potencial do pico catódico: $-0,167 \text{ V}$ e potencial do pico anódico: $0,038 \text{ V}$ e $0,094 \text{ V}$.

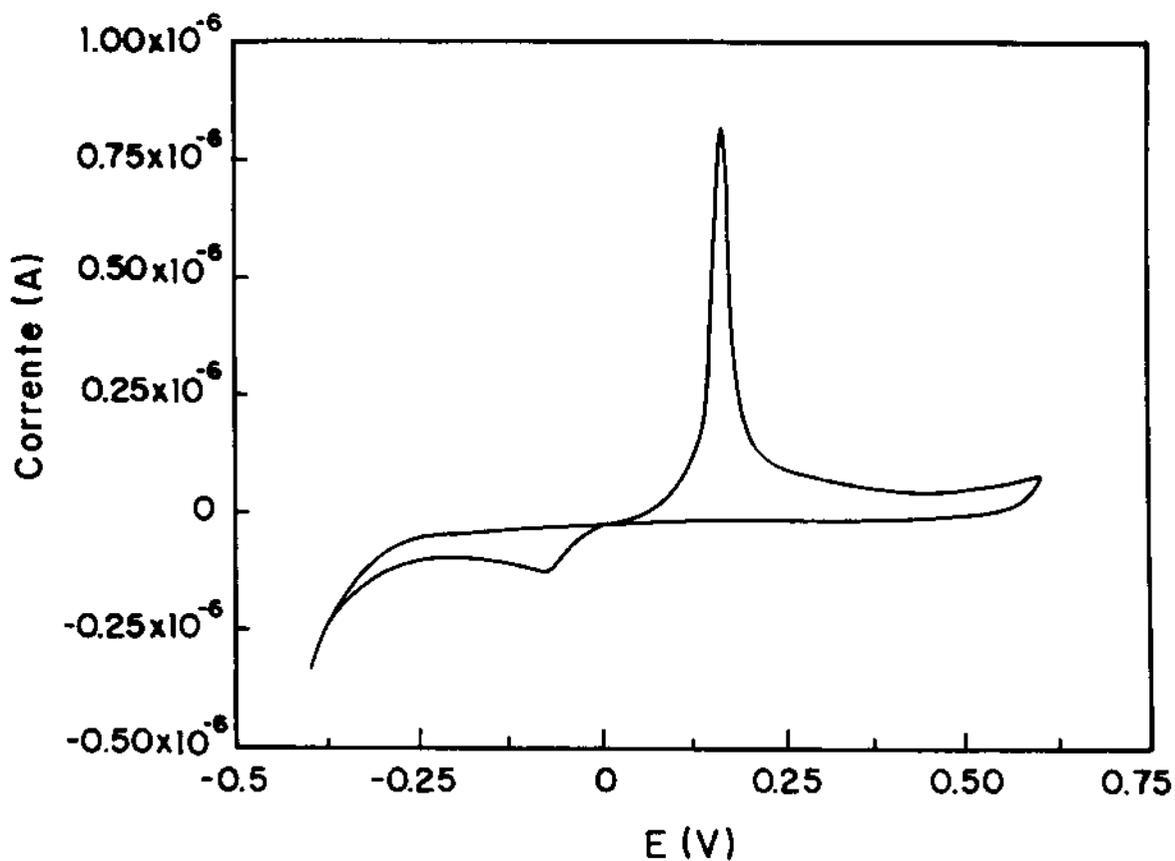


Figura 4.5 - Voltamograma cíclico do EPCQM (10% de Si-PMBI) em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,4\text{V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl. Tempo de pré-concentração 5 minutos em HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, concentração de prata $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Potencial do pico anódico é $0,154 \text{ V}$.

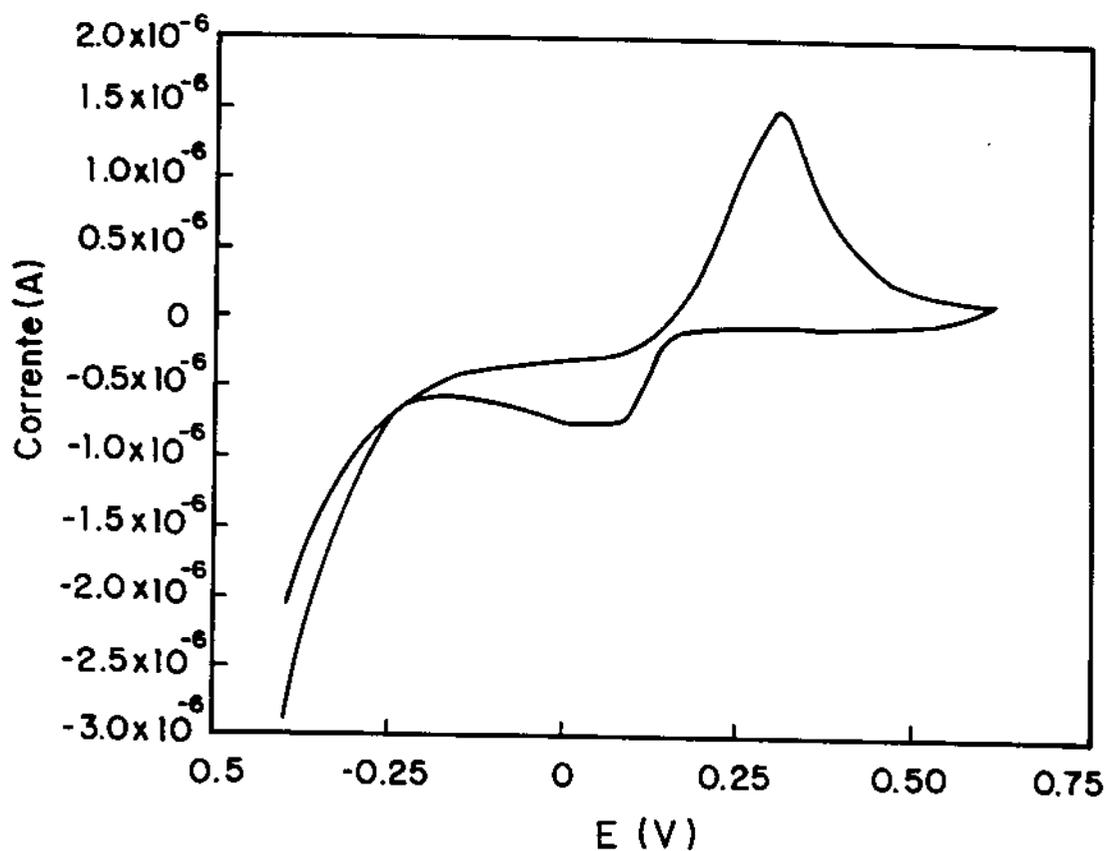


Figura 4.6 - Voltamograma cíclico do EPCQM em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 50 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,4\text{V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl . Tempo de pré-concentração 5 minutos em HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, concentração de prata $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. Potencial do pico catódico: $0,072 \text{ V}$ e potencial de pico anódico é $0,290 \text{ V}$.

4.1 – Definições dos Parâmetros Operacionais

Um dos parâmetros variados foi a amplitude de pulso. Foram utilizados os seguintes valores de amplitude de pulso de 25 mV; 50 mV; 75 mV e 100 mV. Foi apresentado a média das correntes de pico para 4 medidas consecutivas, obtidas com a mesma superfície do eletrodo de trabalho.

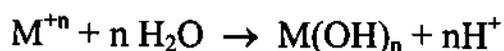
Tabela 3.1 – Variação da amplitude de pulso do cobre e prata sobre a corrente de pico. Voltametria de pulso diferencial (10 % de Si-PMBI) em KCl e KSCN 0,01 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹. Tempo de acumulação 5 minutos; concentração do cobre e prata 1,09x10⁻⁵ mol L⁻¹.

Amplitude de pulso (mV)	Corrente (nA)	
	Cu ²⁺	Ag ⁺
25	1,41x10 ²	9,26x10 ²
50	6,03x10 ²	2,26x10 ³
75	2,15x10 ²	3,96x10 ³
100	4,03x10 ²	6,69x10 ³

Foi obtido uma maior corrente de pico numa amplitude de 50 mV para o cobre, com velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹. Para a prata a amplitude de pulso também foi estudado, nos seguintes valores 25; 50; 75 e 100 mV. A maior corrente de pico foi obtida numa amplitude de 100 mV, com uma velocidade de varredura de 5 mV s⁻¹.

4.2 – Estudo do efeito do pH em HNO_3

O comportamento dos íons metálicos em solução aquosa podem sofrer hidrólise de acordo com a equação:



A elevação do pH do meio favorece esta reação podendo inclusive ocorrer a precipitação do hidróxido metálico. Podemos observar que durante a etapa de pré-concentração de íons +2 é fundamental que estes estejam livres em solução, isto é, não complexados. O meio deve ser ácido para evitar que sejam hidrolisados. Portanto, para os valores de pH muito baixos há uma competição entre íons Cu^{2+} e íons H^+ pelos sítios ligantes da sílica funcionalizada, isto é, acarreta uma redução no nível de pré-concentração do íon metálico. Desta forma, deve haver um compromisso entre a hidrólise mínima do íon Cu^{2+} e a máxima concentração hidrogeniônica do meio.

A Figura 4.7 mostra a variação da corrente de pico em função do grau de acumulação com o pH da solução de acumulação para várias concentrações de Cu^{2+} .

A maior corrente foi obtida quando a pré-concentração foi feita para pH 4,1 e 5,3 numa concentração $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, para Cu^{2+} . Foi escolhido pH 5,3 porque neste pH a adsorção do Cu^{2+} é mais seletiva. Foi verificado que em soluções de pH 1,1 e 3,2 não obtivemos respostas significativas nas medidas voltamétricas. Este estudo foi feito em $\text{KCl } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.

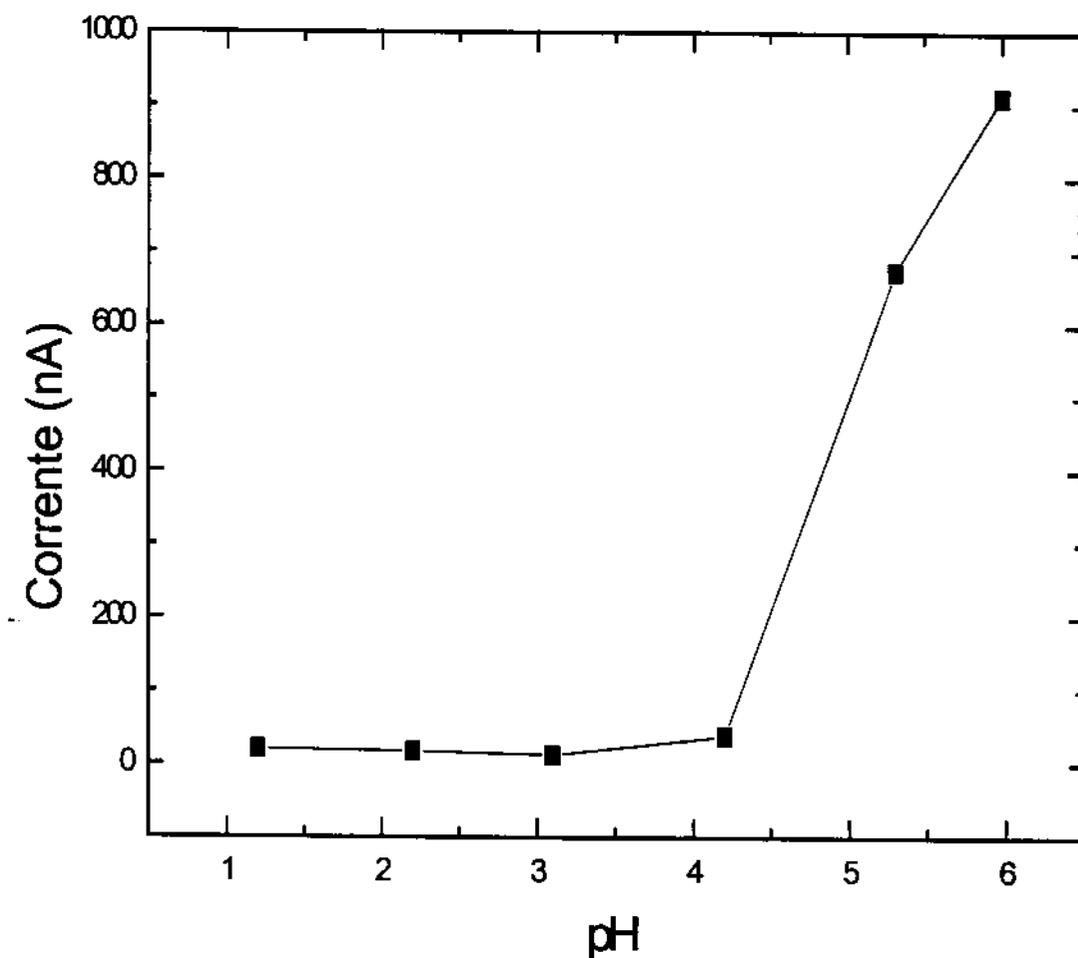
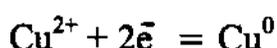


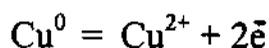
Figura 4.7 – Variação da corrente de pico do cobre com o pH da solução de pré-concentração (HNO_3). Voltametria de pulso diferencial do EPCQM (10% de Si-PMBI) em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; faixa de potencial $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl ; amplitude de pulso: 50 mV ; após 5 minutos de pré-concentração em uma solução de $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ de cobre.

4.3 – Sentido da Varredura

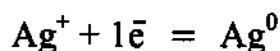
Assume-se que a acumulação dos metais baseado nos estudos feitos por Moreira *et al.* (MOREIRA *et al.*, 1994) seja feita por complexação através dos átomos do N ou S presentes na estrutura do 2-mercaptobenzoimidazolil. Desse modo, após o metal ser coletado e ao ser aplicado o potencial inicial de $-0,4$ V vs Ag/AgCl, KCl saturado, na etapa de medida, o mesmo é reduzido na superfície do eletrodo:



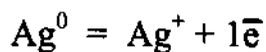
Assim, a varredura é feita na direção anódica, e ao ser atingido o valor do potencial adequado em um dado eletrólito de suporte, ocorrerá a oxidação do metal:



O pico produzido será, portanto, um pico anódico. No caso dos picos medidos em pulso diferencial, foi usada uma velocidade de varredura de 5 mV s^{-1} , que demonstrou não ser necessário usar-se um tempo fixo em $-0,4$ V para a redução do metal, podendo-se realizar a varredura imediatamente após a conexão dos eletrodos. O processo para a Ag^+ pode ser considerado como análogo ao processo para o Cu^{2+} , ou seja, a Ag^+ após ser acumulada no eletrodo e ao aplicar-se o potencial inicial adequado ($-0,2$ V ou $-0,1$ V vs Ag/AgCl, KCl saturado, dependendo do eletrólito usado), será reduzido:



Ao se fazer a varredura no sentido anódico, atingindo-se o valor do potencial adequado ocorrerá a oxidação da prata, obtendo-se um pico anódico.



Por estes aspectos a varredura anódica foi a adotada, pois também as características de irreversibilidade do sistema são desfavoráveis a uma possível varredura catódica, a voltametria cíclica mostrou picos catódicos mal definidos ou mesmo inexistentes.

A comparação de resultados obtidos em meios aeróbicos e anaeróbicos confirmou não haver necessidade de remover o oxigênio da solução de medida.

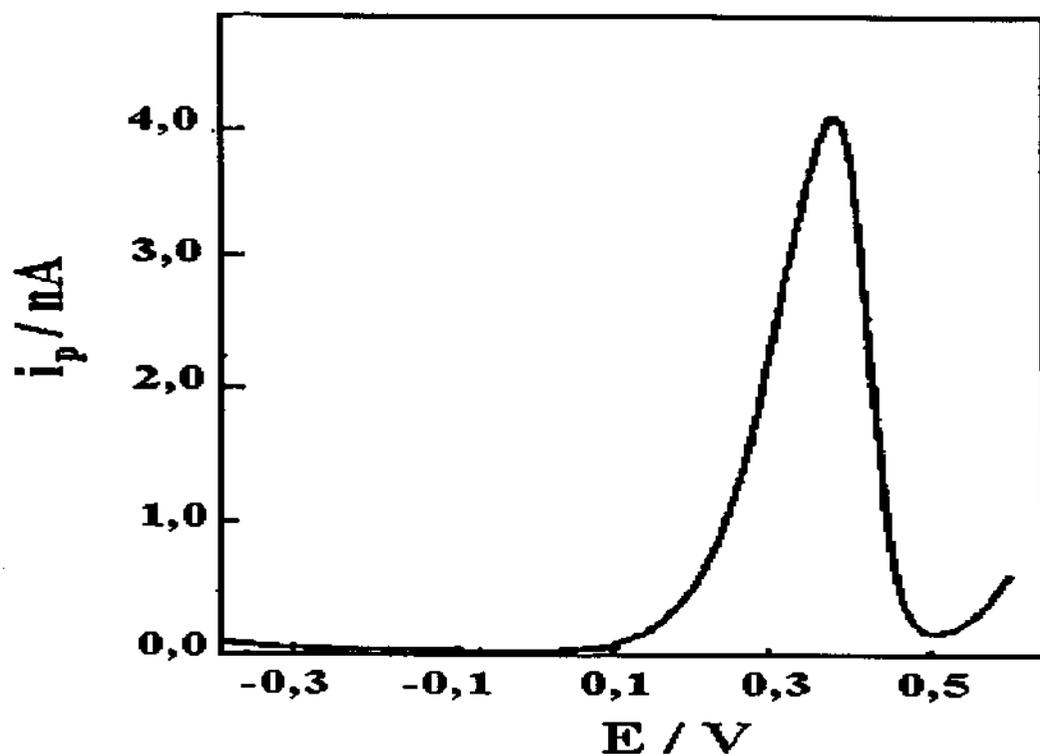


Figura 4.8 - Voltamograma de pulso diferencial obtido com EPCQM (com 10% de Si-PMBI) em $\text{KSCN } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mVs^{-1} ; faixa de potencial: -0,4 V a 0,6 V versus Ag/AgCl; amplitude de pulso: 50 mV; tempo de pré concentração: 5 minutos em $\text{HNO}_3 \text{ } 1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; concentração de cobre: $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial de pico 0,350 V.

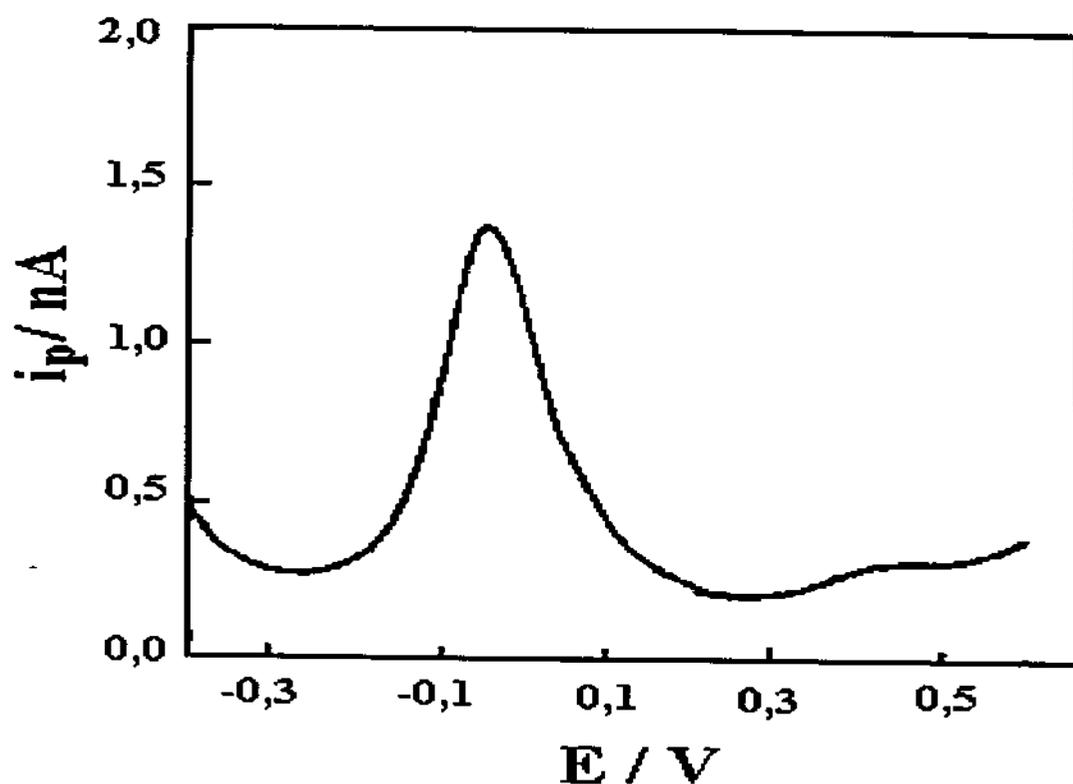


Figura 4.9 - Voltamograma de pulso diferencial obtido com EPCQM (com 10% de Si-PMBI) em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl; amplitude de pulso: 50 mV ; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; concentração de cobre: $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial de pico $-0,040 \text{ V}$.

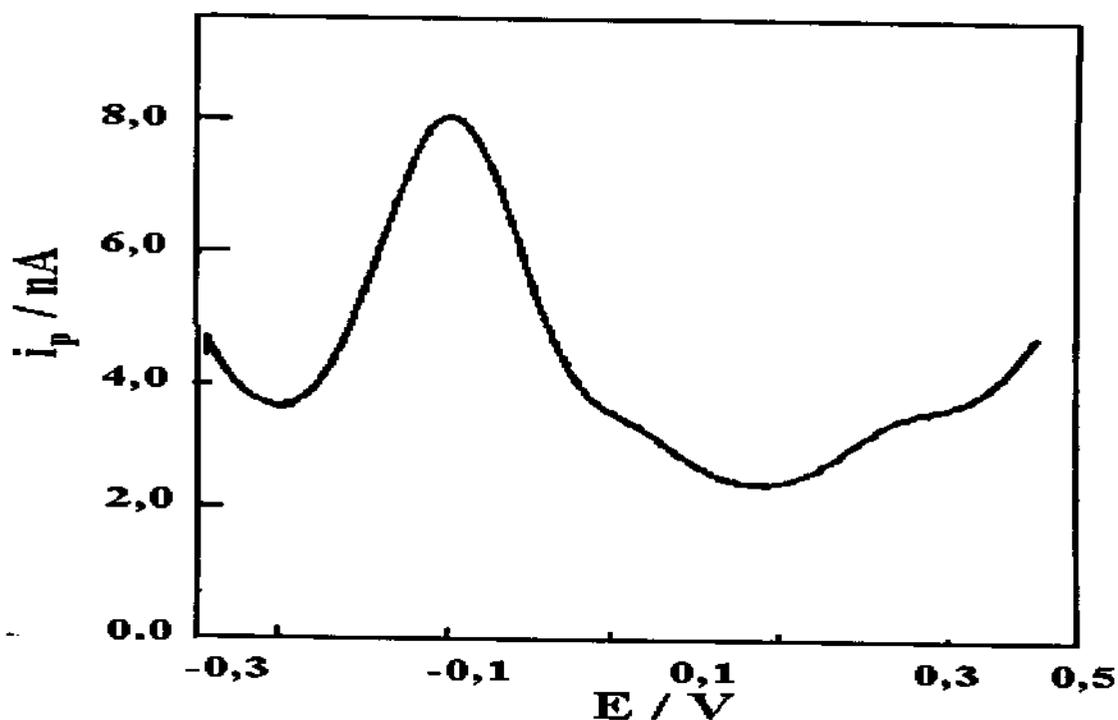


Figura 4.10 - Voltamograma de pulso diferencial obtido com EPCQM (com 10% de Si-PMBI) em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl ; amplitude de pulso: 50 mV ; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; concentração de cobre: $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial de pico $-0,118 \text{ V}$.

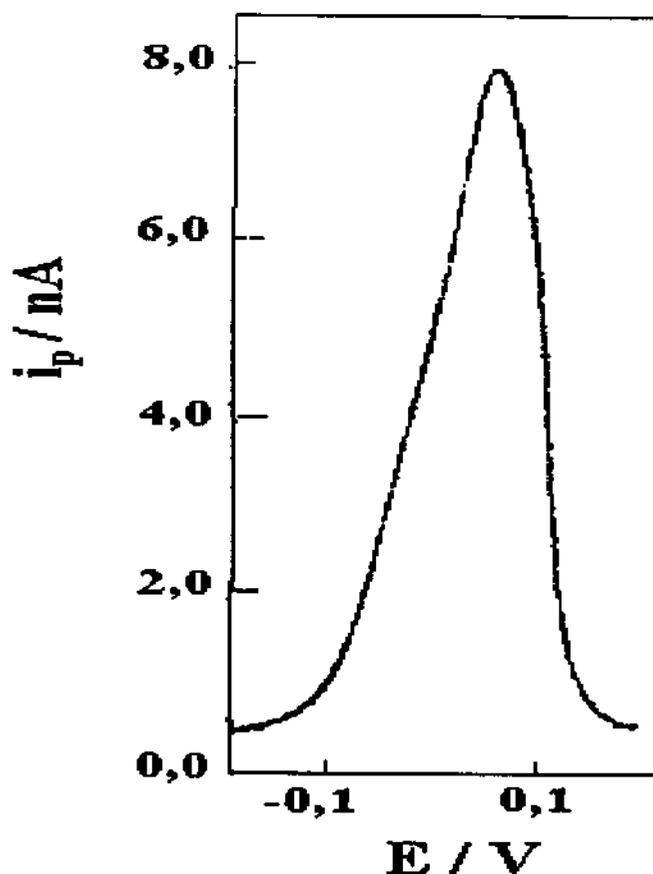


Figura 4.11 - Voltamograma de pulso diferencial do EPCQM (10% de Si-PMBI) em $\text{KSCN } 0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,2 \text{ V}$ a $0,2 \text{ V}$ versus Ag/AgCl ; amplitude de pulso: 100 mV ; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; concentração de prata: $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial de pico $0,020 \text{ V}$.

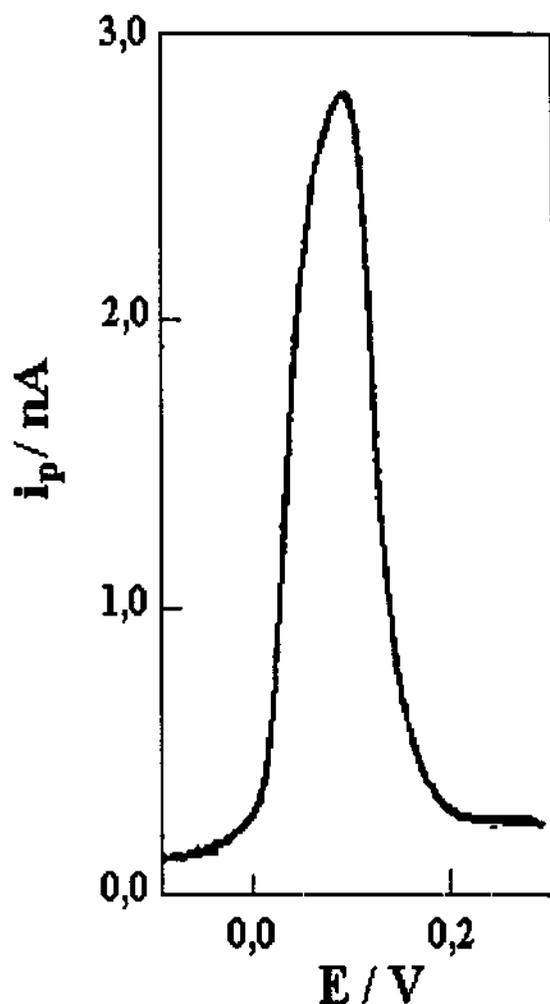


Figura 4.12 - Voltamograma de pulso diferencial do EPCQM (10% de Si-PMBI) em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,1 \text{ V}$ a $0,3 \text{ V}$ versus $Ag/AgCl$; amplitude de pulso: 100 mV ; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; concentração de prata: $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial de pico $0,068 \text{ V}$.

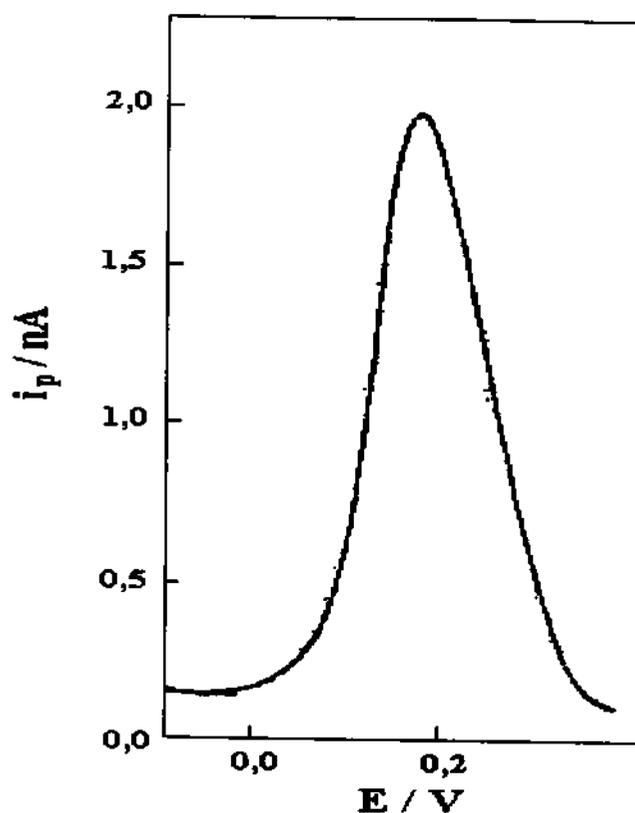


Figura 4.13 - Voltamograma de pulso diferencial do EPCQM (10% de Si-PMBI) em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,1 \text{ V}$ a $0,4 \text{ V}$ versus Ag/AgCl ; amplitude de pulso: 100 mV ; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$; concentração de prata: $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, potencial de pico $0,236 \text{ V}$.

4.4 – Regeneração da superfície

A regeneração da superfície é um parâmetro muito importante porque garante resultados reprodutíveis. A solução de cianeto de potássio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (em circuito aberto) tem sido eficiente para a limpeza da superfície do eletrodo através da complexação do Cu(II) e Ag(I). Nestas condições, o tempo de aproximadamente 1 minuto foi suficiente para que o eletrodo fosse limpo totalmente, obtendo-se assim uma boa reprodutibilidade.

4.5 – Geometria do Eletrodo

A retenção de bolhas de gás na superfície do eletrodo de trabalho, quando imerso em solução, afeta a resposta do mesmo, comprometendo a precisão e exatidão das medidas (CHEEK e NELSON, 1978). Este problema foi contornado construindo-se o eletrodo com a base inclinada, o que permite o deslizamento mecânico das bolhas, não afetando a sua resposta (Figura 3.1). Esta geometria permite que durante a imersão do eletrodo em uma solução o ar seja empurrado e escape pela tangente da superfície inclinada, evitando a formação de bolhas.

4.6 - Fatores que Afetam as Etapas de Pré-concentração e Medida

O uso analítico do eletrodo de pasta de carbono, pôr se tratar da técnica voltamétrica adsortiva, duas etapas são requeridas: pré-concentração e medida. Estes procedimentos foram realizados em células separadas, de maneira que foi necessário otimizar as variáveis analíticas e instrumentais de voltametria de pulso diferencial na qual foram feitas as medidas.

4.7 – Tempo de Acumulação

A influência do tempo de acumulação na etapa de pré-concentração para determinação do cobre e da prata é um parâmetro muito importante, porque está diretamente relacionado com a sensibilidade do eletrodo e também se reflete na duração da análise.

O tempo de acumulação dos íons Cu^{+2} e Ag^{+} depende da concentração e da saturação dos sítios ligantes a superfície do eletrodo. Quanto maior for o tempo de acumulação, maior poderá ser a saturação da superfície do eletrodo, conseqüentemente, não haverá uma boa reprodutibilidade.

O tempo de acumulação necessário para a corrente atingir as condições de equilíbrio aumenta quando a concentração diminui. Isto confirma que a etapa de pré-concentração é devido à adsorção do analito ao eletrodo. O tempo de acumulação, além de estar relacionado com a sensibilidade do eletrodo, reflete-se na duração da análise. O tempo de acumulação escolhido para as análises foi de 5 minutos. Este foi um tempo que permitiu uma suficiente acumulação para fornecer um bom sinal analítico, baseado nos dados apresentadas nas Figuras mencionados a seguir.

Para cada eletrólito de suporte foram usadas três concentrações diferentes de cobre $4,38 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $5,47 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $8,70 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ numa variação de tempo de acumulação de 2, 5, 10, 15 e 20 minutos (Figura 4.14, 4.15 e 4.16).

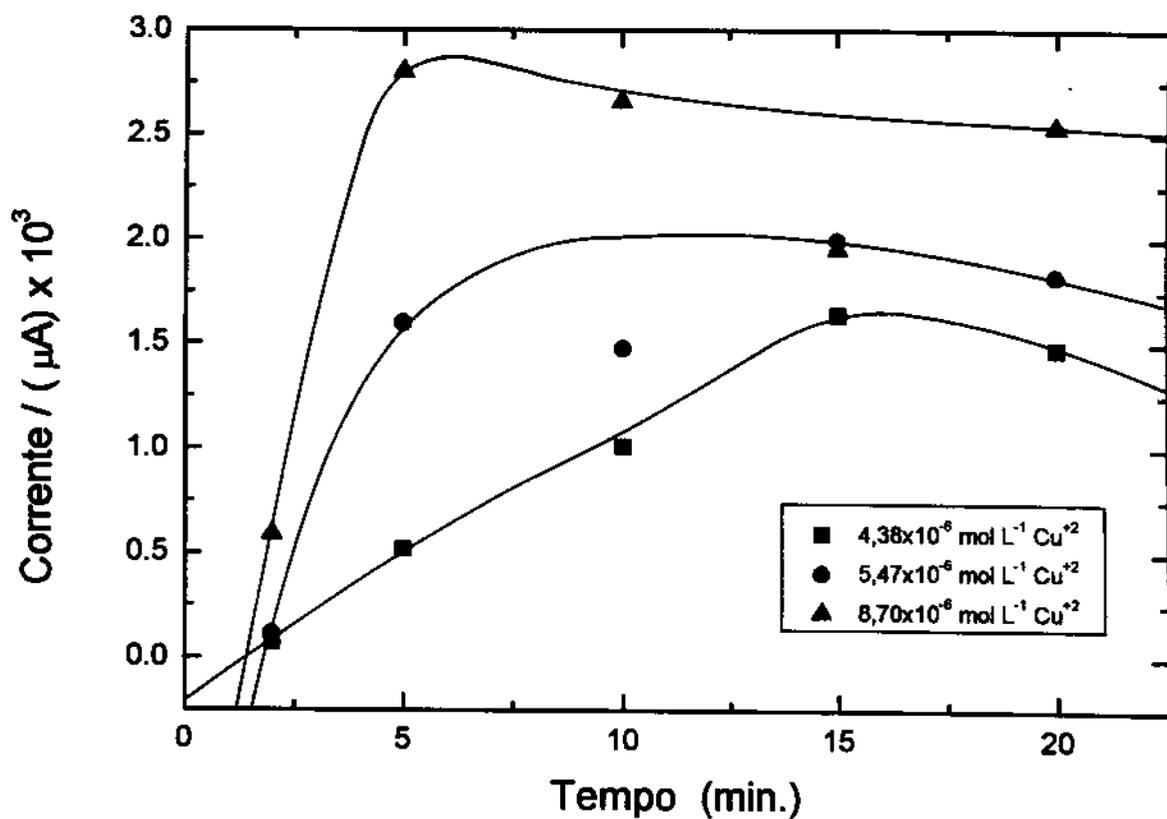


Figura 4.14 - Efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico para cobre. Voltametria de pulso diferencial do EPCQM em KSCN 0,01 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹; faixa de potencial: -0,4 V a 0,6 V versus Ag/AgCl, amplitude de pulso: 50 mV; em HNO₃ 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹.

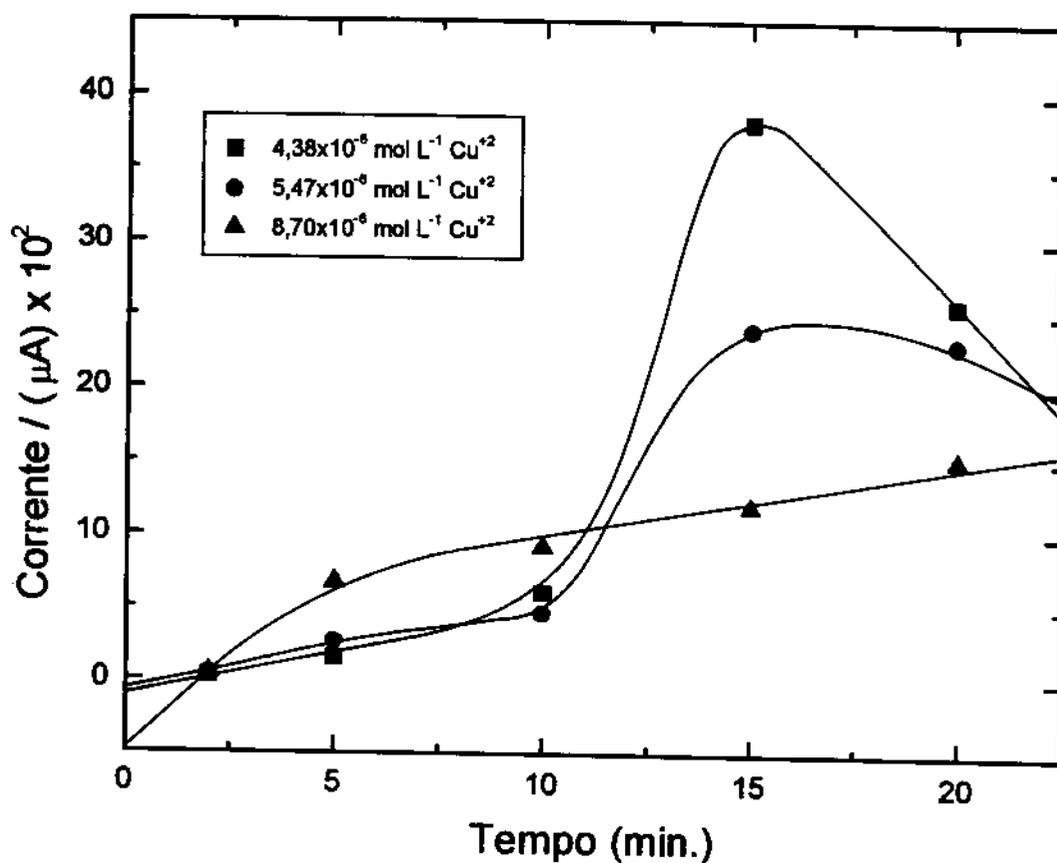


Figura 4.15 - Efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico para cobre. Voltametria de pulso diferencial do EPCQM em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mVs^{-1} ; faixa de potencial: $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl , amplitude de pulso: 50 mV ; em HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

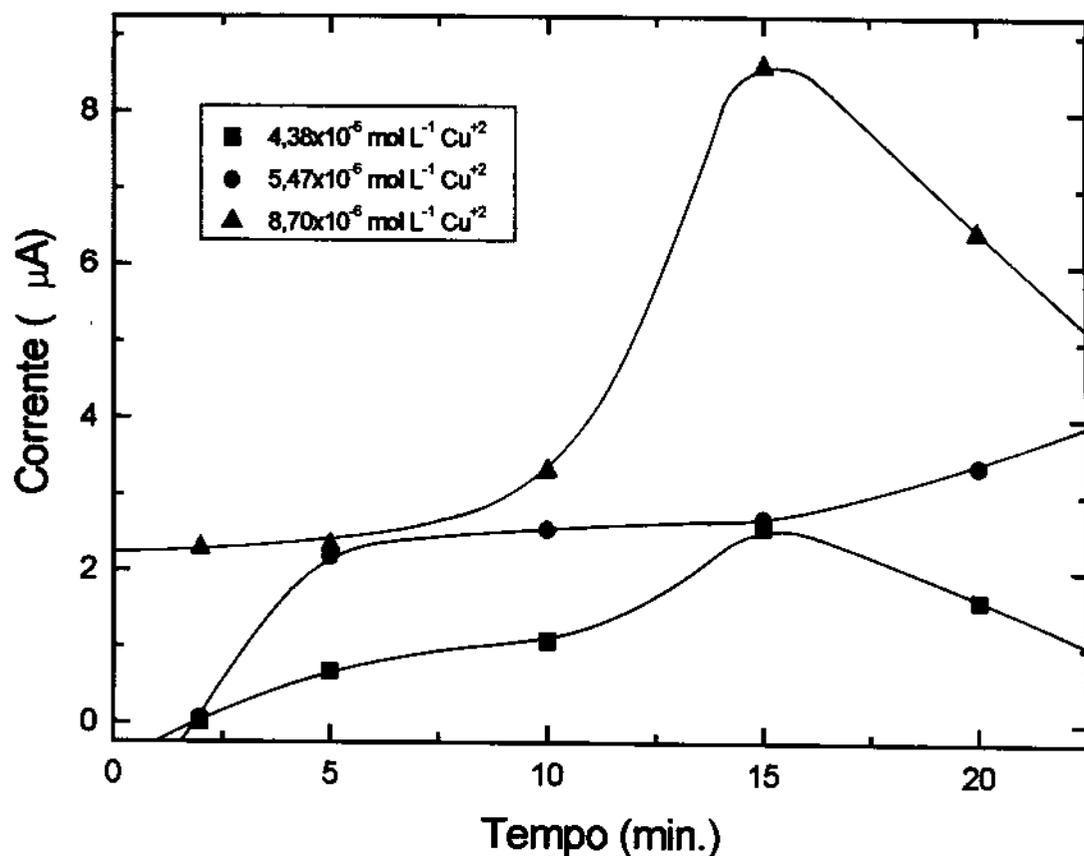


Figura 4.16 - Efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico para cobre. Voltametria de pulso diferencial do EPCQM em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mVs^{-1} ; faixa de potencial: $-0,4 \text{ V}$ a $0,6 \text{ V}$ versus Ag/AgCl , amplitude de pulso: 50 mV ; em HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a prata $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, $5,47 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ e $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ numa variação de tempo de acumulação de 2, 5, 10, 15 e 20 minutos. As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19, mostram a influência do tempo de acumulação na etapa de pré-concentração, e o tempo escolhido para esse estudo foi de 5 minutos. Este foi um tempo que permitiu uma suficiente acumulação para fornecer um bom sinal analítico.

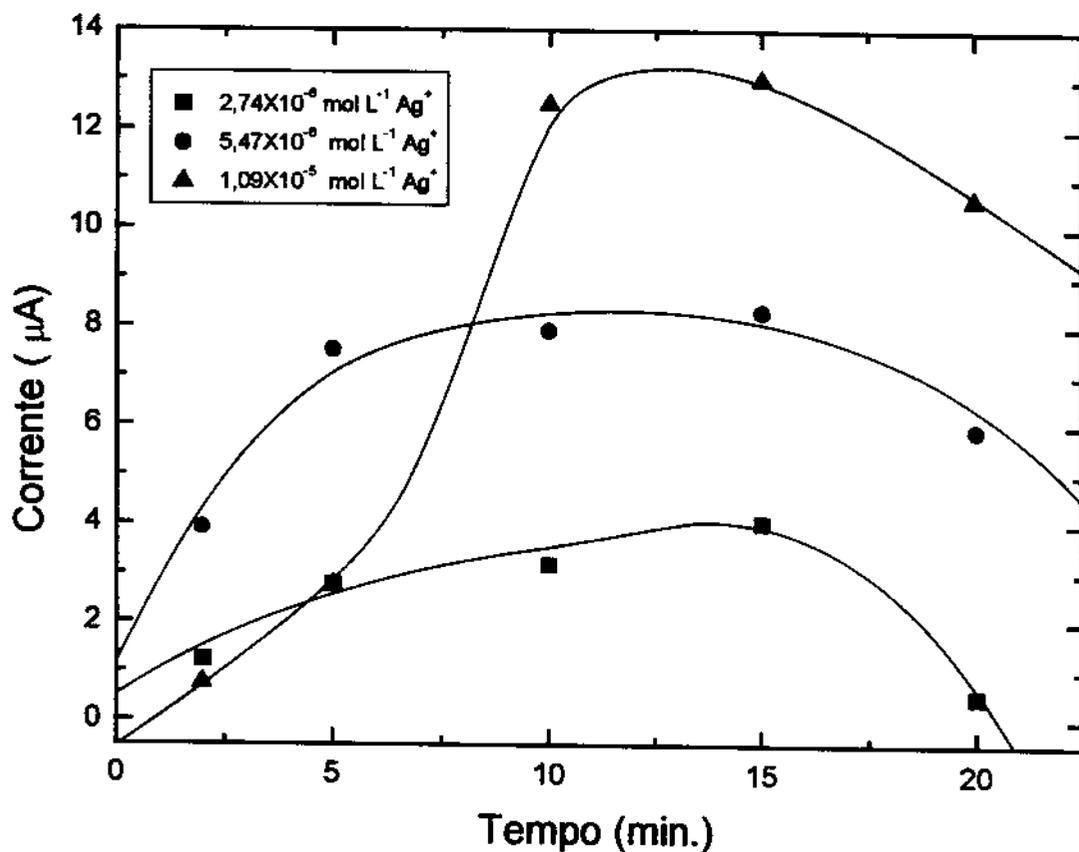


Figura 4.17 - Efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico para prata. Voltametria de pulso diferencial do EPCQM em KSCN 0,01 mol L⁻¹. Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹; faixa de potencial: -0,2 V a 0,2 V versus Ag/AgCl, amplitude de pulso: 100 mV; em HNO₃ 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹.

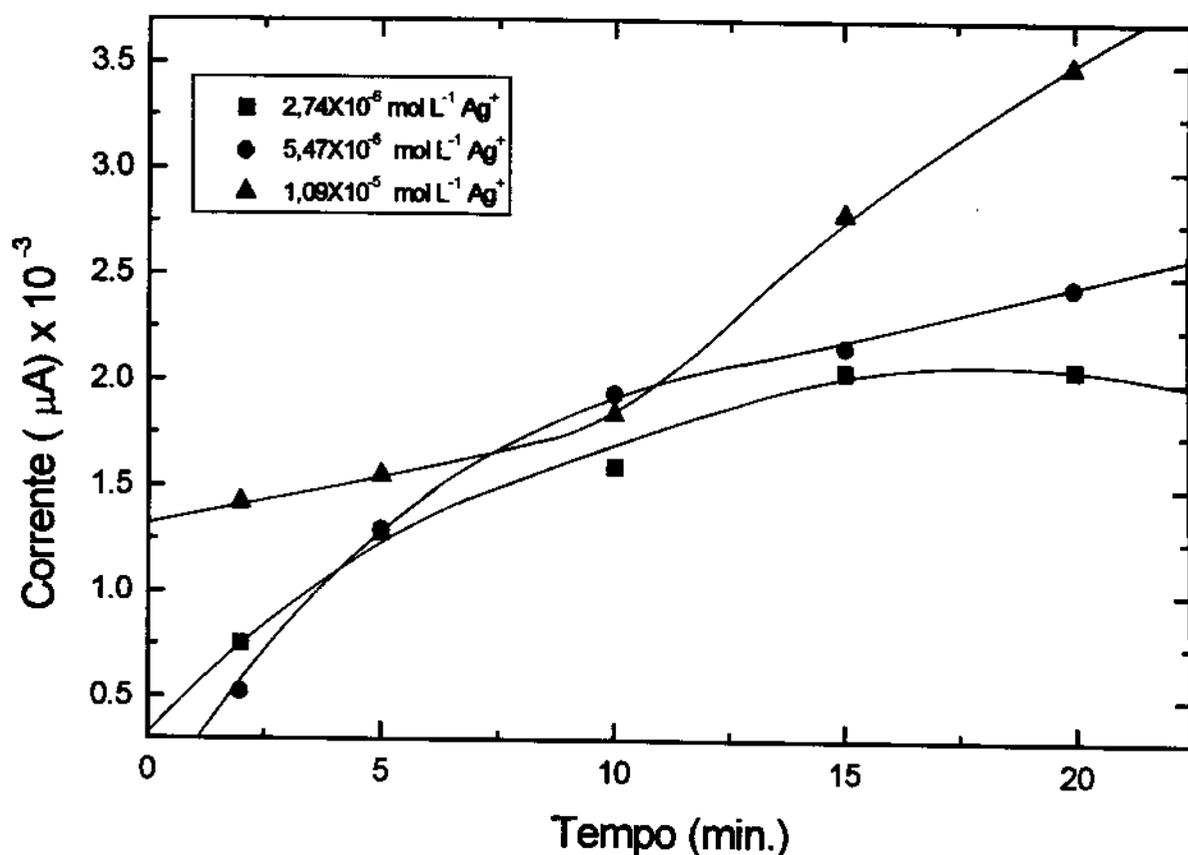


Figura 4.18 - Efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico para prata. Voltametria de pulso diferencial do EPCQM em KCl $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; faixa de potencial: $-0,1 \text{ V}$ a $0,3 \text{ V}$ versus Ag/AgCl , amplitude de pulso: 100 mV ; em HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

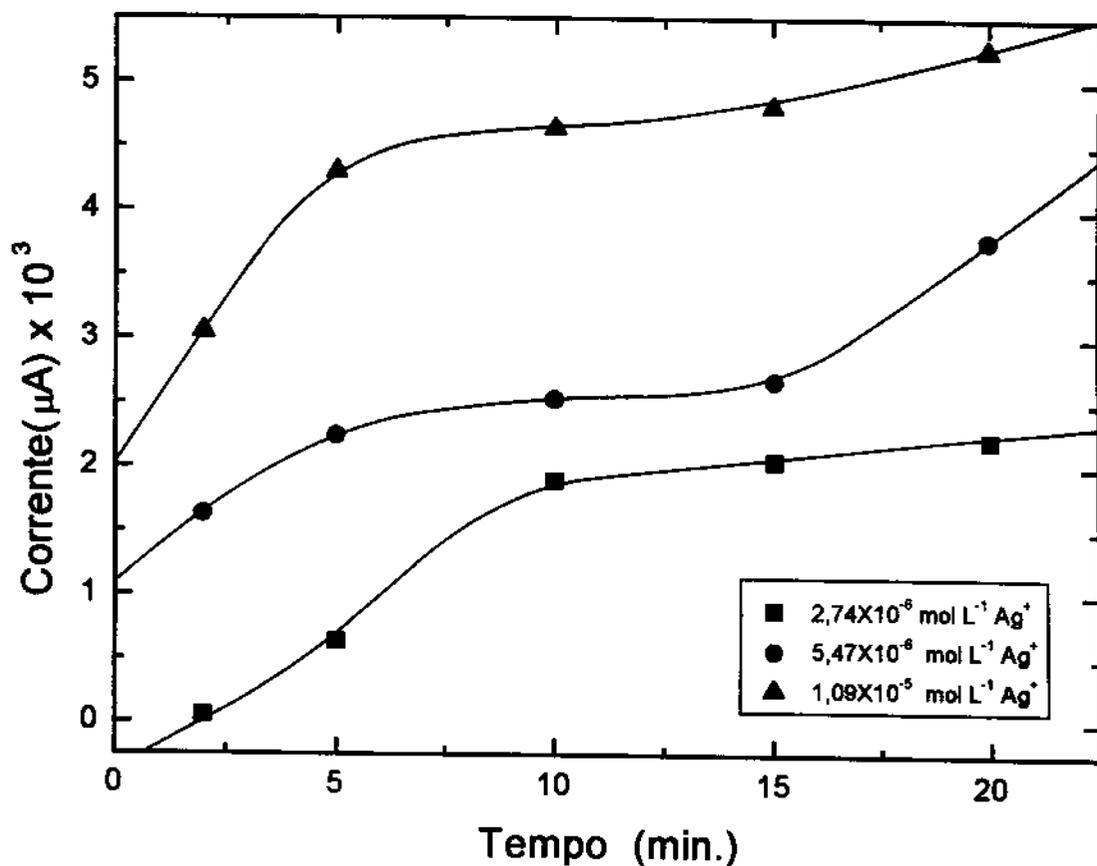


Figura 4.19 - Efeito do tempo de pré-concentração sobre a corrente de pico para prata. Voltametria de pulso diferencial do EPCQM em KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mVs^{-1} ; faixa de potencial: $-0,1 \text{ V}$ a $0,4 \text{ V}$ versus Ag/AgCl , amplitude de pulso: 100 mV ; em HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

4.8 - Concentração do Agente Modificador

A concentração de Si-PMBI na pasta de carbono também foi um parâmetro a ser estudado, uma vez que afeta a intensidade da corrente de pico, tanto porque determina a fração de cobre (II) livre que será complexada, em função das demais condições (tempo , pH, etc.), como por alterar a resistência elétrica da pasta de carbono. Pastas com 5,0 e 10,0 % de sílica funcionalizada apresentam a seguinte ordem de intensidade de corrente $10,0 > 5,0$ %. Pastas com sílica funcionalizada acima de 10 % não são recomendadas porque aumentam significativamente acima a resistência do eletrodo (SOUZA, 1997).

Tabela 4.1 - Variação da corrente de pico com a concentração de SI-PMBI na pasta de carbono.

Si-PMBI (%)	Corrente (nA)	
	Ag ⁺	Cu ²⁺
5,0	3,28	1,99
10,0	8,13	2,72

Isto evidencia que existe um compromisso entre um maior número de sítios ligantes e o aumento da resistência elétrica, provocada por uma concentração mais alta de sílica.

4.9- Construção da Curva de Calibração

O perfil da corrente de pico em função da concentração do cobre foi estudada para os eletrólitos de suporte KSCN, KCl e KNO₃ a 0,01 mol L⁻¹ numa concentração $1,10 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $1,89 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

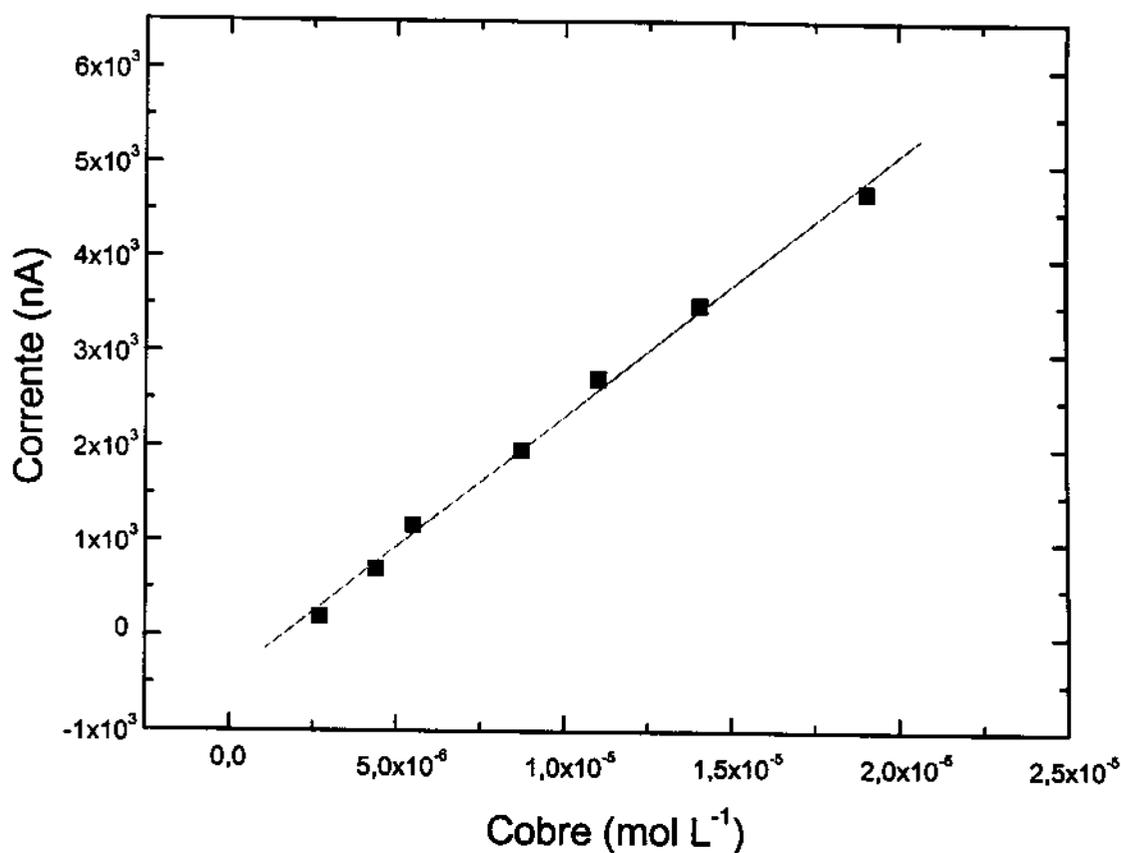


Figura 4.20 - Efeito da concentração de cobre (II) em solução de KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a corrente de pico. Voltametria de pulso diferencial: EPCQM (10% de Si-PMBI). Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; amplitude de pulso: 50 mV ; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Para o KSCN, a faixa de concentração de cobre é de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, apresentou uma correlação linear com a resposta.

A evolução da corrente de pico em função da concentração de cobre é ilustrada na Figura 4.20. O coeficiente de correlação (r) obtido é igual a 0,9982.

$$i_p = -4,46 \times 10^8 + 2,77 \times 10^8 c$$

onde

i_p = corrente de pico (nA)

c = concentração de cobre (mol L^{-1})

Tabela 4.2 - Efeito da concentração de cobre (II) sobre a corrente de pico em KSCN, numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Concentração do Cu^{2+} (mol L^{-1})	Corrente (nA)
$2,74 \times 10^{-6}$	$2,03 \times 10^2$
$4,38 \times 10^{-6}$	$7,05 \times 10^2$
$5,47 \times 10^{-6}$	$1,17 \times 10^3$
$8,70 \times 10^{-6}$	$1,97 \times 10^3$
$1,09 \times 10^{-5}$	$2,72 \times 10^3$
$1,36 \times 10^{-5}$	$3,49 \times 10^3$
$1,89 \times 10^{-5}$	$4,70 \times 10^3$

Para o KCl, a faixa de concentração de cobre é $1,10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, apresentou uma correlação linear com a resposta. A evolução da corrente de pico em função da concentração de cobre, é ilustrada na Figura 4.21. O coeficiente de correlação (r) obtido é igual a 0,9976 e a equação de regressão linear foi:

$$i_p = -1,04 \times 10^8 + 9,51 \times 10^7 c$$

onde

i_p = corrente de pico (nA)

c = concentração de cobre (mol L^{-1})

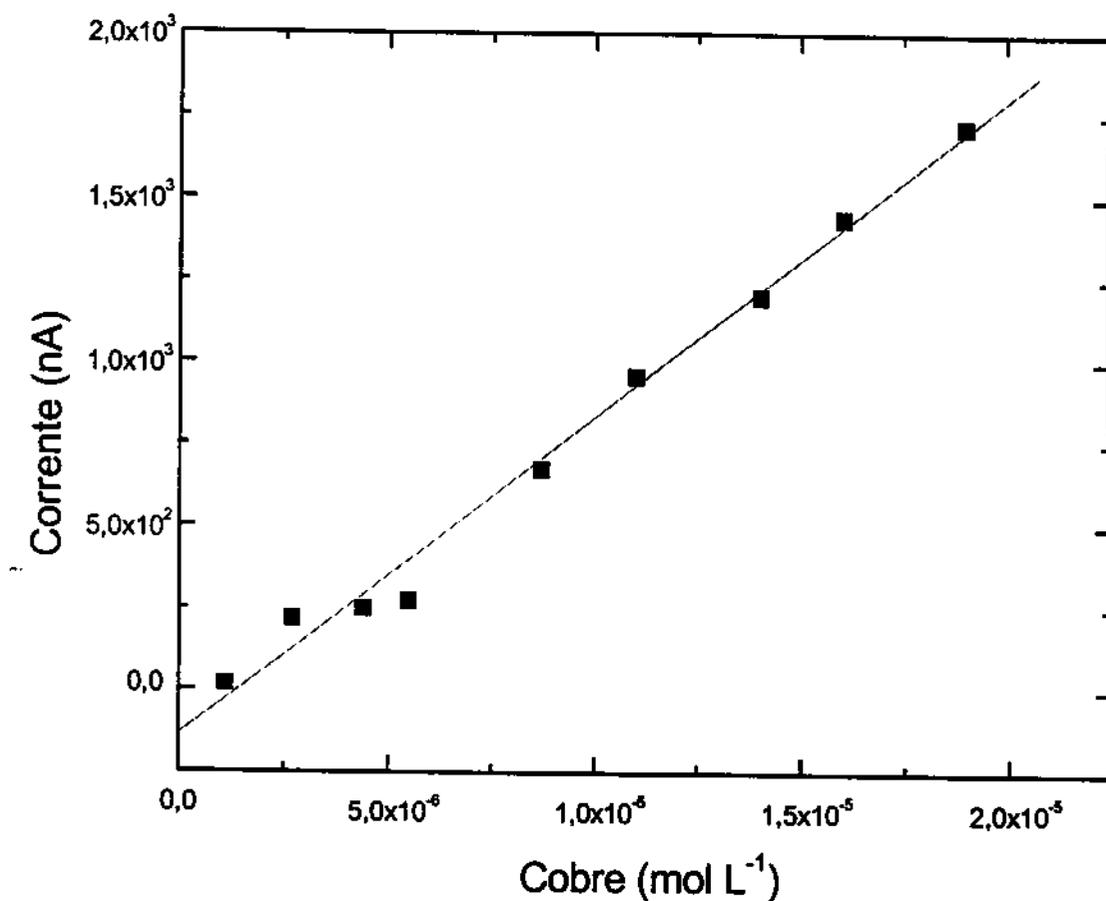


Figura 4.21 - Efeito da concentração de cobre (II) em solução de KCl 0,01 mol L⁻¹ sobre a corrente de pico. Voltametria de pulso diferencial: EPCQM (10% de Si-PMBI). Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹; amplitude de pulso: 50 mV; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO₃ 1,00x10⁻⁵ mol L⁻¹.

Tabela 4.3 - Efeito da concentração de cobre (II) sobre a corrente de pico em KCl, numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $1,89 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Concentração do Cu ²⁺ (mol L ⁻¹)	Corrente (nA)
$1,10 \times 10^{-6}$	$1,78 \times 10^1$
$2,74 \times 10^{-6}$	$2,18 \times 10^2$
$4,38 \times 10^{-6}$	$2,51 \times 10^2$
$5,47 \times 10^{-6}$	$2,72 \times 10^2$
$8,70 \times 10^{-6}$	$6,73 \times 10^2$
$1,09 \times 10^{-5}$	$0,57 \times 10^3$
$1,36 \times 10^{-5}$	$1,20 \times 10^3$
$1,63 \times 10^{-5}$	$1,44 \times 10^3$
$1,89 \times 10^{-5}$	$1,72 \times 10^3$

Para o KNO₃ a faixa de concentração de cobre é $2,74 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $8,70 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹, apresentou uma correlação linear com a resposta.

A evolução de corrente de pico em função da concentração de cobre é ilustrado na Figura 4.22. O coeficiente de correlação (r) obtido é igual a 0,9905 e a equação de regressão linear foi:

$$i_p = -5,89 \times 10^7 + 4,07 \times 10^7 c$$

onde

i_p = corrente de pico (nA)

c = concentração de cobre (mol L⁻¹)

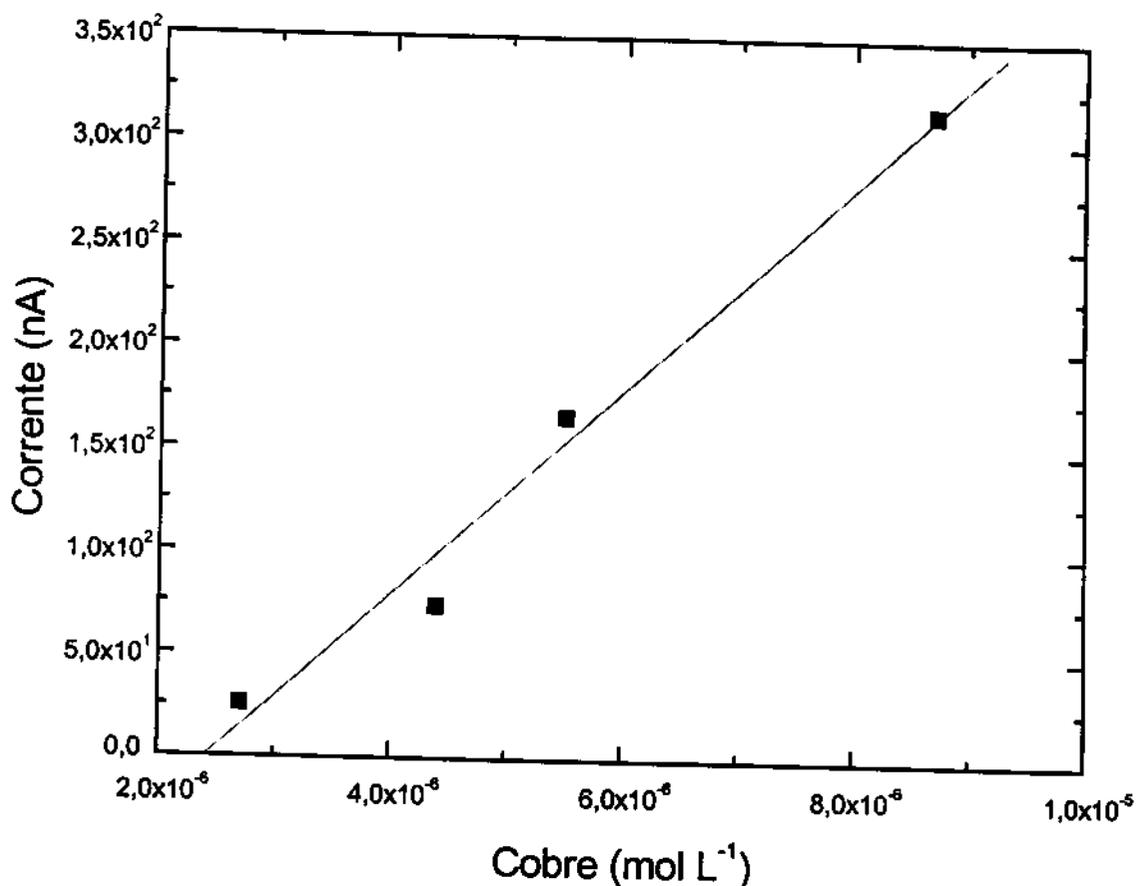


Figura 4.22 - Efeito da concentração de cobre (II) em solução de KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a corrente de pico. Voltametria de pulso diferencial: EPCQM (10% de Si-PMBI). Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; amplitude de pulso: 50 mV ; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 4.4 - Efeito da concentração de cobre (II) sobre a corrente de pico em KNO_3 , numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Concentração do Cu^{2+} (mol L^{-1})	Corrente (nA)
$2,74 \times 10^{-6}$	$2,59 \times 10^1$
$4,38 \times 10^{-6}$	$7,39 \times 10^2$
$5,47 \times 10^{-6}$	$1,66 \times 10^2$
$8,70 \times 10^{-6}$	$3,15 \times 10^2$

Foi observado que para concentrações acima de $1,89 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ há um desvio da linearidade, isto é provocado pela saturação da superfície do eletrodo, que é um fenômeno usual em se tratando de pré-concentração em EQM. Nestes casos, o uso de curvas de calibração permite quantificação sobre toda a faixa de concentração, enquanto que o método de adição padrão é apropriado para quantificar apenas dentro da faixa linear (WANG, 1985a). Para o cobre, o melhor eletrólito de suporte foi o KSCN onde obteve-se um coeficiente de correlação igual a 0,9982.

Para a prata foi estudado também o perfil da corrente de pico em função da concentração, nos mesmos eletrólitos de suporte KSCN, KCl, KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, apresentou uma correlação linear com a resposta.

A evolução da corrente de pico em função da concentração de prata é ilustrada na figura 4.23. O coeficiente de correlação (r) obtido é igual a 0,9976 e a equação da regressão linear foi :

$$i_p = 0,78 \times 10^8 + 6,73 \times 10^8 c$$

onde

i_p = concentração de pico (nA)

c = concentração de cobre (mol L^{-1})

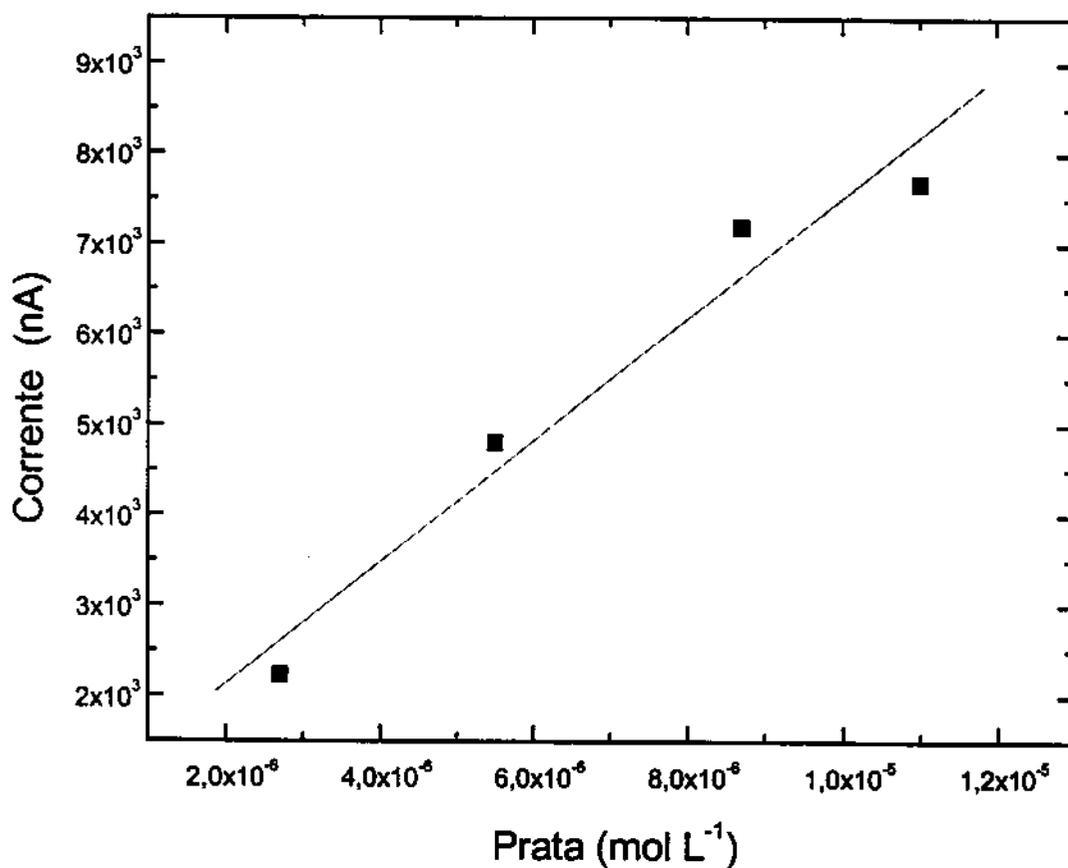


Figura 4.23 - Efeito da concentração de prata (I) em solução de KSCN 0,01 mol L⁻¹ sobre a corrente de pico. Voltametria de pulso diferencial: EPCQM (10% de Si-PMBI). Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹; amplitude de pulso: 50 mV; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO₃ 1,00x10⁻⁵ mol L⁻¹.

Tabela 4.5 - Efeito da concentração de prata (I) sobre a corrente de pico, em KSCN numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $1,09 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Concentração do Ag ⁺ (mol L ⁻¹)	Corrente (nA)
$2,74 \times 10^{-6}$	$2,23 \times 10^3$
$5,47 \times 10^{-6}$	$4,81 \times 10^3$
$8,70 \times 10^{-6}$	$7,19 \times 10^2$
$1,09 \times 10^{-5}$	$8,13 \times 10^3$

Para o KCl, a faixa de concentração da prata é $2,74 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $1,09 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ e apresentou uma correlação linear com a resposta.

A evolução da corrente de pico em função da concentração de prata é ilustrada na Figura 4.24. O coeficiente de correlação (r) obtido é igual a 0,9896 e a equação da regressão linear foi :

$$i_p = -2,79 \times 10^8 + 2,11 \times 10^8 c$$

onde

i_p = corrente de pico (nA)

c = concentração de cobre (mol L⁻¹)

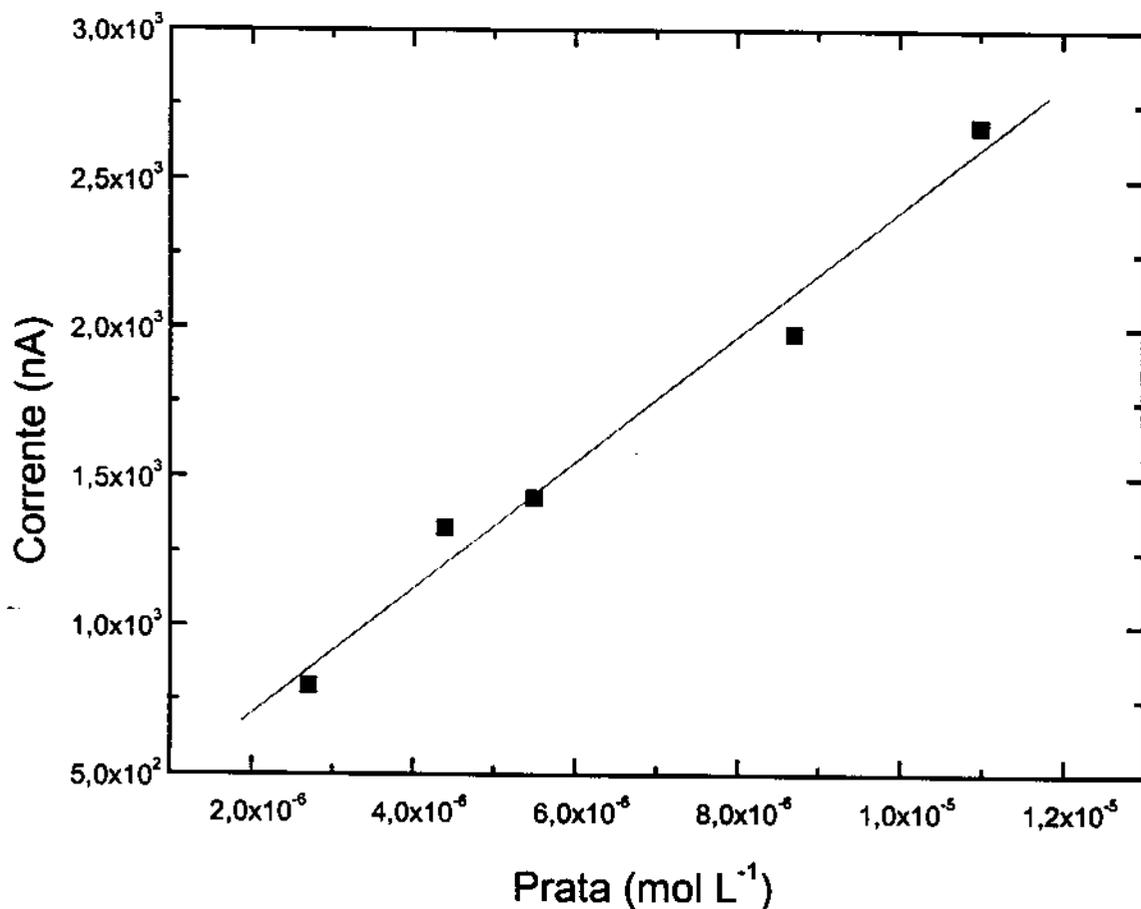


Figura 4.24 - Efeito da concentração de prata (I) em solução de KCl 0,01 mol L⁻¹ sobre a corrente de pico. Voltametria de pulso diferencial: EPCQM (10% de Si-PMBI). Velocidade de varredura: 5 mV s⁻¹; amplitude de pulso: 50 mV; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO₃ 1,00x10⁻⁵ mol L⁻¹.

Tabela 4.6 - Efeito da concentração de prata (I) sobre a corrente de pico, em KCl numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Concentração do Ag^+ (mol L^{-1})	Corrente (nA)
$2,74 \times 10^{-6}$	$7,97 \times 10^2$
$4,38 \times 10^{-6}$	$1,33 \times 10^3$
$5,47 \times 10^{-6}$	$1,43 \times 10^3$
$8,70 \times 10^{-6}$	$1,98 \times 10^3$
$1,09 \times 10^{-5}$	$2,76 \times 10^3$

O mesmo acontece com o KNO_3 , a faixa de concentração da prata é $2,74 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, e apresentou uma correlação linear com a resposta.

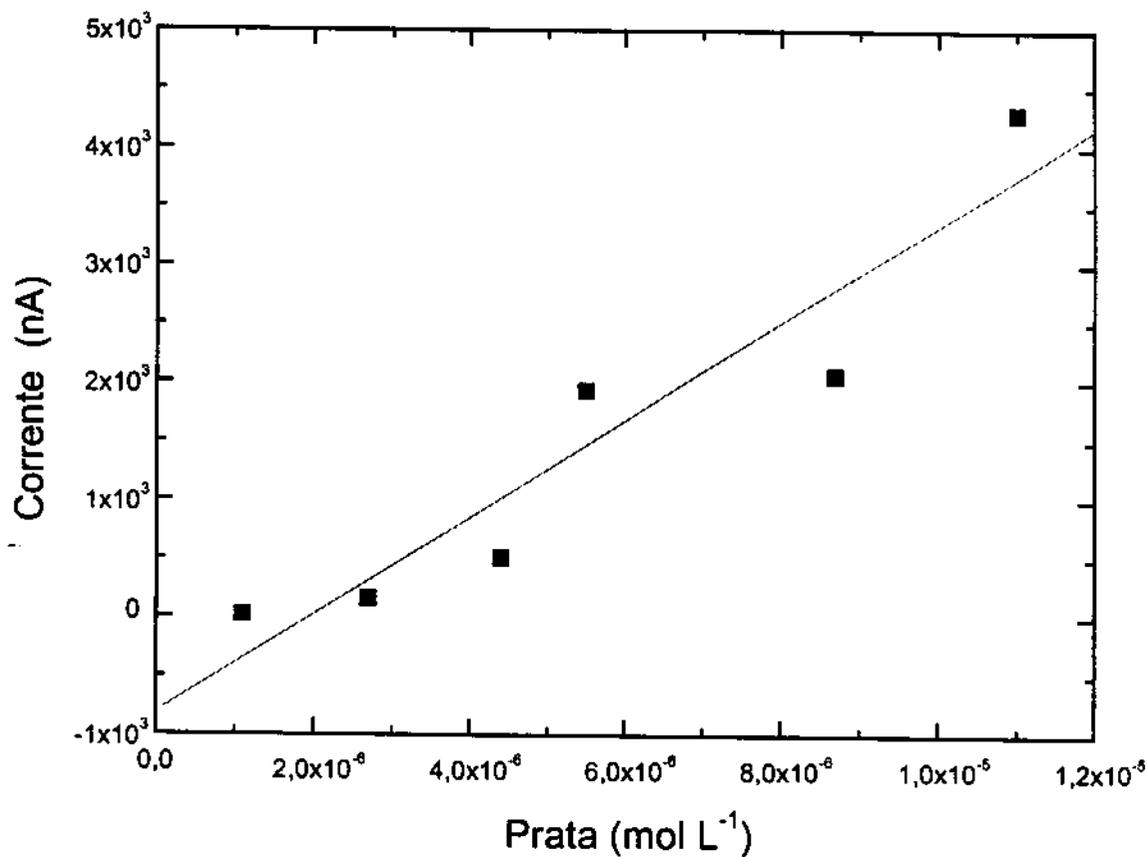


Figura 4.25 - Efeito da concentração de prata (I) em solução de KNO_3 $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sobre a corrente de pico. Voltametria de pulso diferencial: EPCQM (10% de Si-PMBI). Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; amplitude de pulso: 50 mV ; tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 4.7 - Efeito da concentração de prata (I) sobre a corrente de pico, em KCl numa faixa de concentração de $1,10 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $1,09 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹.

Concentração do Ag ⁺ (mol L ⁻¹)	Corrente (nA)
$1,10 \times 10^{-6}$	$1,96 \times 10^2$
$2,74 \times 10^{-6}$	$1,53 \times 10^2$
$4,38 \times 10^{-6}$	$5,06 \times 10^3$
$5,47 \times 10^{-6}$	$1,93 \times 10^3$
$8,70 \times 10^{-6}$	$2,06 \times 10^3$
$1,09 \times 10^{-5}$	$4,30 \times 10^3$

A evolução da corrente de pico em função da concentração da prata é ilustrada na Figura 4.25. O coeficiente de correlação (r) obtido é igual a 0,9429 e a equação de regressão linear foi:

$$i_p = -8,15 \times 10^8 + 4,15 \times 10^8 c$$

onde

i_p = corrente de pico (nA)

c = concentração de cobre (mol L⁻¹)

Para a prata o melhor eletrólito suporte foi o KSCN, o qual obteve-se um coeficiente de correlação igual a 0,9976.

As medidas foram realizadas sob condições pré-determinadas, num total 10 determinações, com tempo de acumulação de 5 minutos.

4.10 - Estabilidade do EPCQM

Foi verificado que a superfície condicionada mantém a reprodutibilidade de 3 meses, fazendo repetições imediatas da seqüência acumulação/varredura/regeneração.

Portanto, após um período de mais ou menos 15 horas de repouso, seguido de novo condicionamento esta mesma superfície apresenta uma resposta reprodutível, podendo ser reutilizada para uma nova série de determinações. O EPCQM tornava-se tanto mais sensível quanto maior tivesse sido o tempo de repouso. Uma possível explicação para esse fato é o surgimento de micro-fissuras na superfície, como consequência de um provável "ressecamento", provocado pela gradual evaporação do nujol, resultando num aumento gradual da área superficial do eletrodo.

4.11 - Prata e Cobre

Devido ao fato do eletrodo ter respondido tanto à variação da concentração de prata quanto a de cobre, cogitou-se de utilizá-lo para um estudo envolvendo a presença de ambos os metais. Assim, a possibilidade de uma determinação multielementar usando-se um mesmo eletrodo modificado tonou-se algo bastante interessante.

Estudos preliminares foram feitos nesta direção. A Figura 4.26 mostra voltamogramas de pulso diferencial em KSCN 0,01 mol L⁻¹, onde podem ser vistos dois picos voltamétricos, com potenciais em 0,020 V e 0,350 V versus Ag/AgCl, KCl saturado, atribuídos a Ag⁺ e Cu²⁺, respectivamente. baseado nos dados anteriormente obtidos neste eletrólito para cada metal separadamente. Estes resultados iniciais mostraram então, de uma maneira concreta, a

possibilidade da determinação de prata e cobre simultaneamente utilizando-se o mesmo eletrodo modificado.

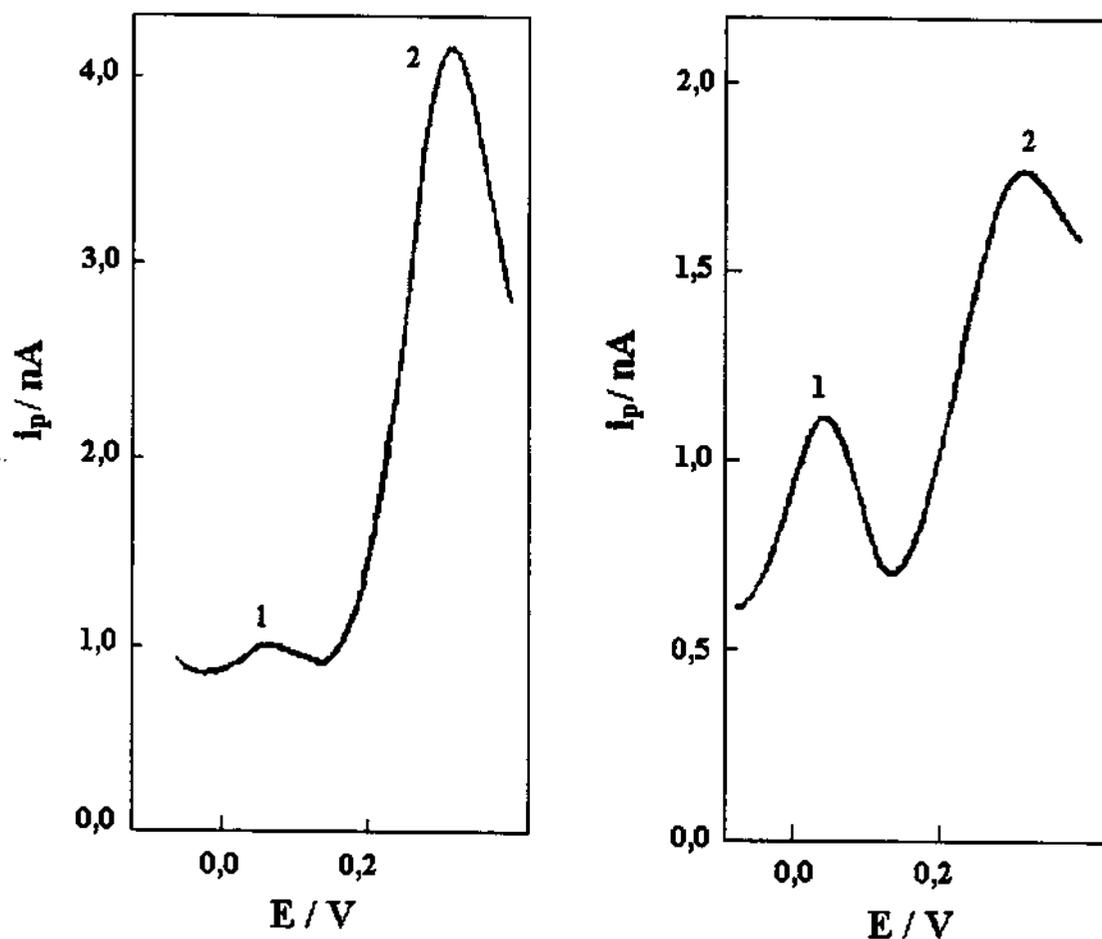


Figura 4.26 - Voltametria de pulso diferencial do EPCQM (10% de Si-PMBI) em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} , faixa de potencial $-0,1 \text{ V}$ a $0,4 \text{ V}$ versus eletrodo de calomelano, amplitude de pulso: 100 mV , tempo de pré-concentração: 5 minutos em HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, concentração da prata: $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, concentração do cobre $1,09 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Primeiro pico da prata, potencial de pico $0,020 \text{ V}$, segundo pico do cobre, potencial de pico $0,350 \text{ V}$.

4.12 - Utilização do EPCQM Desenvolvido em Amostras Reais

Uma vez desenvolvido o eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado para a determinação de cobre e prata, procurou-se aplicá-lo em determinações analíticas de amostras reais. Optou-se por realizar esta aplicação na determinação de cobre em aguardentes.

O consumo de aguardente no Brasil é muito grande (produção anual de 2 bilhões/litros). com esse grande consumo de aguardentes surgiu a necessidade de conhecer mais sobre sua composição.

Neto *et al.* (1994), estudaram cobre e outros metais pesados em aguardentes brasileiras.

A determinação de metais como Ni, Cu, Zn, Pb, Cd e Hg em bebidas alcoólicas é muito importante devido a sua toxicidade (SHMBERGER, 1978; GOYER, 1979; AMES E MAGAW, 1987; TAHVONEN e KUM PULAINEN, 1995). A presença de cobre em aguardentes brasileiras provavelmente devido ao descuido na limpeza dos instrumentos no processo de destilação, acarretando um aumento da concentração de cobre nas mesmas.

Para o cobre o limite máximo de concentração permitido é $5,0 \text{ mg L}^{-1}$ (portaria número 371, 18/09/74).

Nas Figuras 4.26 e 4.27 são mostradas as curvas de adição padrão obtidas para a análise de cobre em duas amostras de aguardentes. A adição de padrão para cada ponto não correspondeu a adições sucessivas, sendo realizada uma pré-concentração para cada adição, com posterior medida.

Nas Tabelas 4.8 e 4.9 são apresentadas os resultados obtidos na determinação de cobre em aguardentes utilizando-se três alíquotas de diferentes concentrações de solução padrão de cobre.

Tabela 4.8 - Resultados obtidos para determinação de cobre em aguardente (Vila Velha) pelo método de adição padrão.

[Cu ²⁺] adicionado (mol L ⁻¹)	Valor médio de corrente (nA)
0	277,41±1,2
5,39x10 ⁻⁶	305,9±16,9
1,07x10 ⁻⁵	377,9±9,7
1,60x10 ⁻⁵	448,3±5,7

Tabela 4.9 - Resultados obtidos para determinação de cobre em aguardente (Azuladinha) pelo método de adição padrão.

[Cu ²⁺] adicionado (mol L ⁻¹)	Valor médio de corrente (nA)
0	145,0±29,7
5,39x10 ⁻⁶	187,1±18,4
1,07x10 ⁻⁵	251,8±39,8
1,60x10 ⁻⁵	299,3±5,7

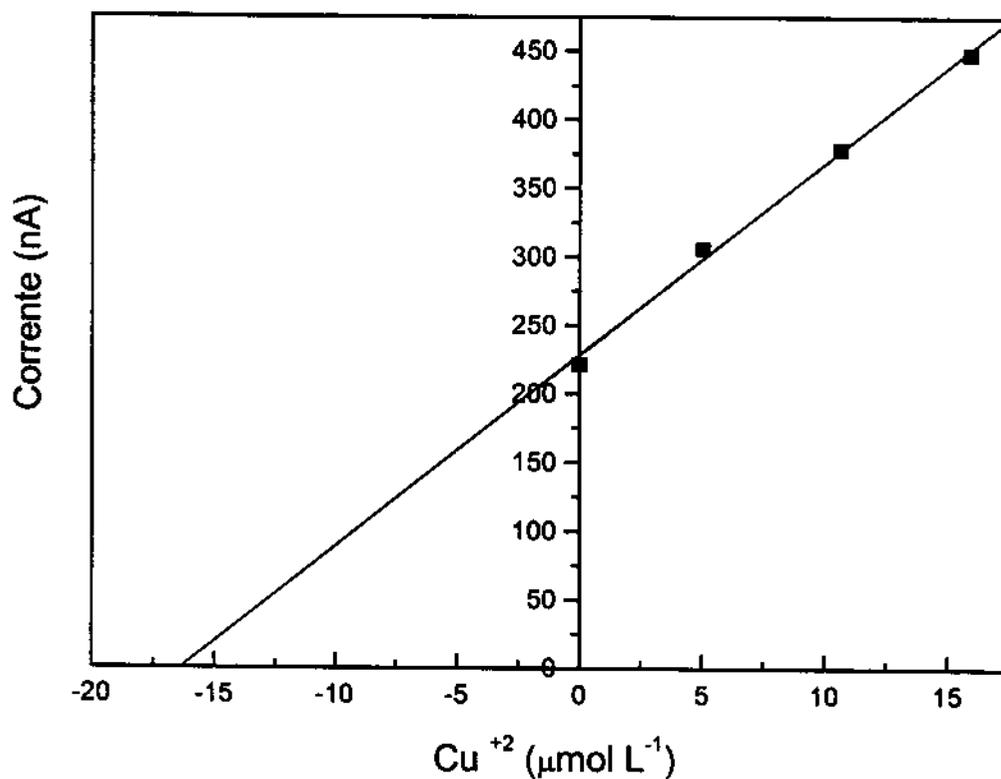


Figura 4.27 - Curva de adição de padrão para determinação do cobre na aguardente (Vila Velha). Voltametria de pulso diferencial: EPCQM (10% Si-PMBI) em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} , amplitude de pulso: 50 mV ; tempo de acumulação: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

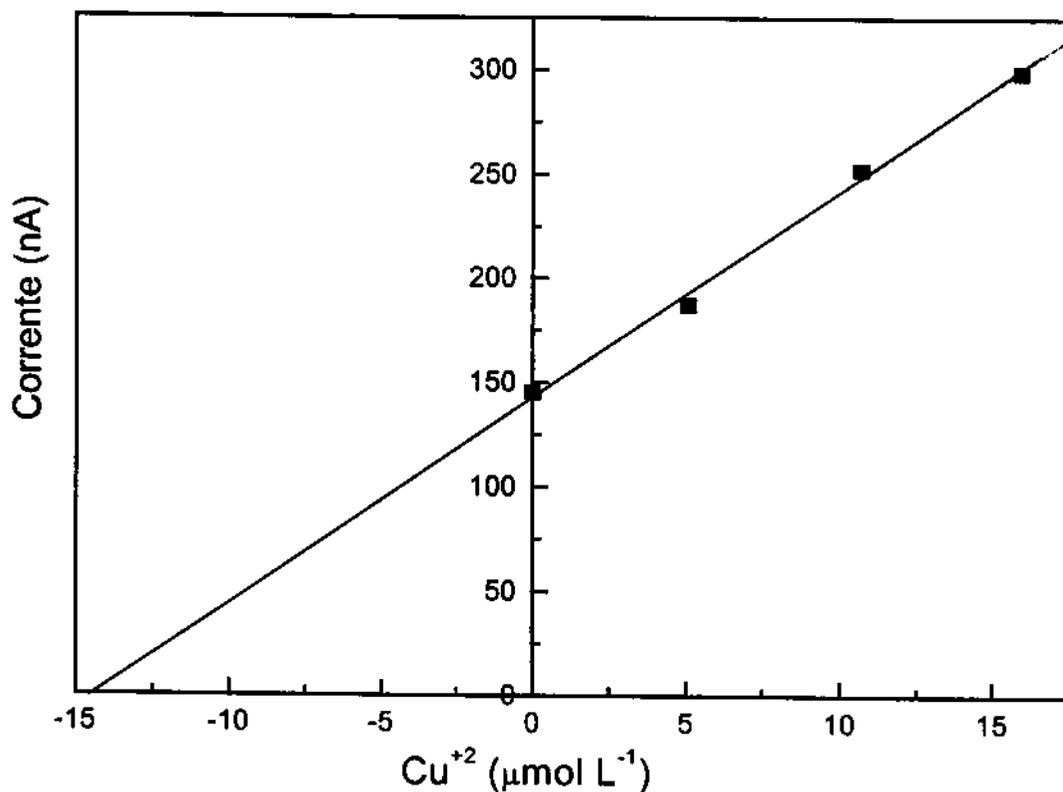


Figura 4.28 - Curva de adição de padrão para determinação do cobre na aguardente (Azuladinha). Voltametria de pulso diferencial: EPCQM (10% Si-PMBI) em KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Velocidade de varredura: 5 mV s^{-1} ; amplitude de pulso: 50 mV ; tempo de acumulação: 5 minutos em HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Para a aguardente Vila Velha foi encontrado $1,04 \text{ mg L}^{-1}$ de cobre e para a aguardente Azuladinha foi $0,92 \text{ mg L}^{-1}$. As duas aguardentes estão dentro da concentração permitida de cobre exigida pela legislação Brasileira.

O método de adição padrão foi feito adicionando-se $0,50 \text{ mL}$ da amostra em $20,00 \text{ mL}$ de HNO_3 $1,00 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ e cada padrão na curva foi feito pela adição de $100 \text{ }\mu\text{L}$ de solução padrão de cobre $1,11 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, num total de três concentrações. O eletrodo foi pré-concentrado durante 5 minutos em HNO_3 $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. Após esta etapa, o eletrodo de trabalho juntamente com o eletrodo de referência e o contra eletrodo foram introduzidos na célula eletrolítica contendo $25,00 \text{ mL}$ de solução KSCN $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Após a determinação de cada medida, o eletrodo foi mergulhado numa solução de KCN $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ aproximadamente 1 minuto, tempo suficiente para que o eletrodo fosse limpo.

CAPÍTULO V

5 - Conclusões

Neste estudo foi observado que a sílica gel funcionalizada pode ser utilizada como um bom modificador de eletrodos (especialmente de pasta de carbono), para análises voltamétricas e, em particular, que a espécie 3(2-tiobenzimidazolil) propil – sílica gel é apropriada para a modificação de um eletrodo de pasta carbono (EPCQM), com capacidade de pré-concentrar cobre e prata. Bons resultados foram alcançados, conforme indicaram os resultados obtidos.

Na determinação de cobre e prata pré-concentrado na superfície do EPCQM, por meio da voltametria de redissolução no modo pulso diferencial, pode-se observar que o eletrodo responde numa faixa de concentração de $2,74 \times 10^{-6}$ mol L⁻¹ a $1,63 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹, para o tempo de pré-concentração de 5 minutos. Entretanto, para concentrações acima e abaixo destas faixas, este eletrodo também responde, mas não apresentou uma boa reprodutibilidade, assim sendo optou-se pela faixa de concentração acima estudada.

O método para regeneração da superfície requer um cuidado maior devido ao uso do KCN. Entretanto, a possibilidade desta regeneração representa uma vantagem sobre outros EPCQM cujas superfícies não podem ser regeneradas, havendo portanto a necessidade de ser renovadas a cada medida, o que resulta no alto consumo da pasta.

A simplicidade de preparo no desenvolvimento deste eletrodo, comparada à preparação mais elaborada de outros eletrodos modificados, é um aspecto vantajoso do eletrodo desenvolvido.

A estabilidade da resposta do eletrodo e a facilidade com que a superfície do eletrodo pode ser renovada para um novo uso tornam o eletrodo atrativo para aplicações que requerem medidas repetitivas.

A reprodutibilidade das medidas obtidas com o EPCQM desenvolvido é satisfatória, considerando-se a faixa de concentração e ainda o fato de ser um eletrodo sólido.

A grande afinidade do ligante por íons Cu^{2+} e Ag^+ , permite uma acumulação, sob condições que garantem boa seletividade.

O limite de detecção para o cobre(II) e prata(I), considerando um período de pré-concentração de 5 minutos, foi ao redor de $1,10 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

Com relação à amplitude de pulso, foi obtida uma maior corrente de pico numa amplitude de 50 mV para o cobre e, para a prata de 100 mV.

A redissolução do cobre em solução de KSCN apresentou uma corrente de pico maior em relação aos demais eletrólitos estudados e para a prata a redissolução em solução de KNO_3 apresentou uma corrente de pico maior em relação aos demais eletrólitos estudados.

Os resultados obtidos na aplicação do eletrodo em amostras reais indicam que pode ser usado na determinação de cobre em aguardentes.

CAPÍTULO VI

6 - Referências Bibliográficas

- AGRAZ, R.; MIGUEL, J.; SERVILLA, M. T.; HERNANDEZ, L.;
Electroanalysis **1996**, 8(6), 565.
- AMES, B. N.; MAGW, R. ; GOLD, L. S., *Science* **1987**, 236, 271.
- APTE, S. C.; GARDEN, M. J.; RAVENSCROFT, J. E.; JURREL, J.; *Anal. Chem. Acta* **1990**, 235(2), 287.
- ATOBUCHI, T.; ARAMATA, A.; KAZUZAKA, A.; ENYO, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 318, 309.
- BAE, Z. U.; KIM, Y. L.; CHANG, H. Y.; *Anal. Sci. Technol.* **1995**, 8(4), 611.
- BALDWIN, R. P.; THOMSEN, K. N.; *Talanta* **1991**, 38(1), 1.
- BALDWIN, R. P.; CHRISTENSEN, J.K ; KRYGER, L.; *Anal. Chem.* **1986**, 58(8), 1790.
- BARD, A. J.; *J. Chem. Educ.* **1983**, 60, 302.
- BERG, V. D. C. M. G., *Anal. Proceed.* **1991**, 28(3), 58.
- BUSEV, A. I.; *Talanta*, **1964**, 11(3), 485.
- CHA, S. K.; ABRUNÃ, H. D.; *Anal. Chem.* **1990**, 62(3), 274.
- CHEEK, G. T.; NELSON, R. F.; *Anal. Lett.*, **1978**, A11(5), 393.
- COCHE, L.; MOUTET, J. C.; *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109(22), 6887.
- CHRISTIAN, G.D., *Anal. Chem.*, John Wiley e Sons, New York, 4 edição, p. 335, 1986.
- DILEY, T. & WATSON, A., *Analytical Chemistry by Open Learning: Polarography and Other Voltammetric Methods*, John Wiley e Sons, London, 1987.
- DONG, S.; CHE, G.; *J. Electroanal. Chem.* **1991**, 309, 103.

- FILHO, D.; GUSHIKEM, Y.; RODRIGUES, E. MOREIRA, J. C.; PILOTO, W. L.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans* **1994**.
- FLATO, J.B., *Anal. Chem.* **1972**, 44, 75 A.
- GORDON, L.; *Electroanalysis* **1995**, 7(1), 23.
- GOYER, R. A. *Toxics Effects of metal in: Toxicology the Basic Science of poison*. New York, Macmillan publishing **1979**.
- GUADALUPE, A. R., JHAVERI, S. S.; LIU, K. E.; ABRUNÃ, H. K.; *Anal. Chem.* **1987**, 59(19), 2436.
- GUADALUPE, A. R.; ABRUNÃ, H. D.; *Anal. Lett.* **1986**, 19(158), 1613.
- HART, J. P.; WRING, S. A.; *Anal. Proceed.* **1991**, 28(1), 4.
- HERNÁNDEZ, L.; MELGUIZO, J. M.; BLANCO, M. H.; HERNÁNDEZ, P.; *Analyst* **1989**, 114(3), 397.
- HERNÁNDEZ, P.; GALAN-ESTELLA, F., HERNÁNDEZ, L.; *Electroanalysis* **1992a**, 4, 45.
- HU, S.; CHEN, Z. ZERANG, T.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1993**, 346, 1008.
- IMISIDES, M. D.; WALLACE, G. G.; WILKE, E. A.; *Trends Anal. Chem.* **1988**, 7(4), 143.
- KALVODA, R. *Fresenius J. Anal. Chem.* **1994**, 349, 565.
- KAUFFMANN, J. M.; PATRIARCHE, G. J.; SANCHEZ-BATANERO, P.; *Anal. Chim. Acta* **1990**, 236(2), 299.
- KOVALENKO, A. A.; UVAROVA, K. A.; USALENKO, Y. U. I.; ZUBSTOVA, T. I.; *Zer. Anal. Khim.* **1977**, 32(2), 273.
- KULA, P.; NAVRATILOVA, Z.; *Fresen J. Anal. Chem.* **1996**, 354(5-6), 692.
- LABUDA, J.; KORGОВА, H.; VANICKOVA, M.; *Anal. Chim. Acta* **1995**, 305(1-3), 42.
- MERZ, A.; *Topics in Current Chemistry* **1990**, 152, 51.
- MOREIRA, J. C.; PAVAN, L. C.; GUSHIKEN, Y.; *Mikrochim Acta (Wien)* III, **1994**, 107.

- MOREIRA, J. C.; *Tese de Livre Docência* Departamento de Química, UNESP-Araraquara, SP, 1990.
- MURRAY, R. W.; EWING, A. G., DURST, R. A.; *Anal. Chem.* **1987**, 59, 379A.
- NELSON, A.; *Anal. Proceed.* **1991**, 28(3), 64.
- NETO, B. S.; BEZERRA, C. W. B.; POLASTRO, L. R. CAMPOS, P.; NASCIMENTO, R. F.; FURUYA, S. M. B.; FRANCO, D. W.; *Química Nova* **1994**, 17, 220.
- OHEWEILER, O. A.; *Química Inorgânica*; p. 413, 1971.
- PENG, T. Z.; SHEH, L. Q.; WANG, G. S.; *Mikrochim. Acta* **1996**, 122(1-2), 125.
- PRICE, J. F.; BALDWIN, R. P.; *Anal. Lett.*, **1940**, 52(12), 1940.
- REDEPENNING, J. G.; *Trends in Analytical Chemistry* **1987**, 6, 18.
- SHAMBERGER, R. J. *Beneficial effects of traces elemnts in: "Toxity of Heavy Metals in the Environment"*. New York: Marcel Decker **1978**, 2 edição.
- SOUZA, M. F. B.; *Química nova*, **1997**, 20(2), 191.
- SUGAWARA, K.; TANAKA, S.; TAGA, M.; *Analyst* **1991**, 116(2), 131.
- TAHVONEN, R. ; KUMPULAINEN, J.; *Food Additives and contaminants* **1995**, 12(2), 263.
- VILLAR, J. C. C.; GARCIA, A. C.; BLANCO, P. T. *Anal. Chim. Acta* **1992**, 256, 231.
- VOGEL A., *Análise Inorgânica Quantitativa*, Editora Guanabara; Rio de Janeiro, p. 486, 1981.
- VOHRO, S. K., *Tends Anal. Chem.* **1983**, 2, 57.
- WANG, J. LUO, D. B.; *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 179, 251.
- WANG, J., *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*, VCH Plublishers, Deerfields Beach, 1985.
- WANG, J.; *Adsorptive Strinpping Voltametry Am. Labor.* **1985A**, 41.

- WANG, J.; BONAKDAN, M.; *Talanta* **1988**, 35(4), 277.
- WANG, J.; DESHMUKER, B. K.; BONAKDAR, M.; *J. Electroanal. Chem.* **1985a**, 194, 339.
- WANG, J.; GOLDEN, T.; *Anal. Chem.* **1989**, 63(13), 1397.
- WANG, J.; MAHMOUD, J.; FRESEMIUS, Z.; *Anal. Chem.* **1987**, 327, 789.
- WANG, J.; MARTINEZ, T.; *Anal. Chim. Acta* **1988**, 207, 95.
- WANG, J.; *Voltametry Following Nonelectrolytic Preconcentration. In: Bard, A. J. Electroanalytical Chemistry: a series of advances.* New York: Marcel Decker, p. 88, v. 16, 1989.
- WON, M. S.; MOON, D. W.; SHIM, Y. B.; *Electroanal.* **1995**, 7(12), 1171.
- XAVIER, J.; *Fresenius J. Anal. Chem.* **1958**, 154, 250.
- YAMAGISHI, A.; ARAMATA, A.; *J. Electroanal. Chem.* **1985**, 191, 449.
- ZENG, X.; LIN, S.; HU, N.; *Talanta* **1993**, 40(8), 1183.
- ZHANG, G.; FU, C.; *Talanta* **1991**, 38(12), 1481.