ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR ÉMERSON JOSÉ DALLAN E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 28/07/2000.

ORIENTADOR

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS MODIFICADOS VIA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS ORGÂNICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+}

Autor: **Émerson José Dallan**
Orientador: **Rodnei Bertazzoli**
Co-Orientadora: **Maria de Fátima Brito Sousa**

66/2000

UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS MODIFICADOS VIA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS ORGÂNICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+}

Autor: **Émerson José Dallan**
Orientador: **Rodnei Bertazzoli**
Co-Orientadora: **Maria de Fátima Brito Sousa**

Curso: Engenharia Mecânica
Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Dissertação de mestrado apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Campinas, 2000
S.P. _ Brasil

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

UNIDADE BAE-FEM
N.º CHAMADA:
UNICAMP
D161d
V. Ex.
TOMBO BC/44567
PROC. 16-392/01
C [ ] D [X]
PREÇO R$ 11,00
DATA 17/05/01
N.º CPD

CM00156273-6

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

D161d

Dallan, Émerson José
Desenvolvimento de eletrodos modificados via eletropolimerização de monômeros orgânicos para a determinação de íons Pb^{2+} / Émerson José Dallan.-- Campinas, SP: [s.n.], 2000.

Orientadores: Rodnei Bertazzoli, Maria de Fátima Brito Sousa
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Voltametria. 2. Íons metálicos. 3. Produtos químicos eletrodepositados. 4. Microeletrodos. I. Bertazzoli, Rodnei. II.Sousa, Maria de Fátima Brito. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

DESENVOLVIMENTO DE ELETRODOS MODIFICADOS VIA ELETROPOLIMERIZAÇÃO DE MONÔMEROS ORGÂNICOS PARA A DETERMINAÇÃO DE ÍONS Pb^{2+}

Autor: **Émerson José Dallan**

Orientador: **Rodnei Bertazzoli**

Co-Orientadora: **Maria de Fátima Brito Sousa**

Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli, Presidente
Universidade Estadual de Campinas – FEM

Prof. Dr. Sérgio Antônio Spínola Machado
Instituto de Química de São Carlos – USP

Prof.ª Dr.ª Eliana Duek
Universidade Estadual de Campinas – FEM

Campinas, 28 de julho de 2000

Dedico,

Aos meus pais, por toda instrução, incentivo,
carinho e compreensão.

Agradecimentos

A Deus pela existência.

Aos meus pais por toda dedicação à família, por todo carinho e compreensão.

À Prof.ª Dr.ª Maria de Fátima Brito Sousa pela confiança, pelo conteúdo ensinado e pela orientação constante durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rodnei Bertazzoli pelo conhecimento transmitido e por todo apoio.

À Rita H. Jacon e Cláudia S. C. Aoki, do Laboratório de Caracterização de Materiais, pelo auxílio com as micrografias.

Ao Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota pelas sugestões apresentadas no Exame de Qualificação.

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo do Instituto de Química de São Carlos – USP pelo fornecimento de microeletrodos de fibra de carbono.

À Mara, cuja ajuda foi fundamental para o término deste trabalho, por todo incentivo, paciência, cooperação e amizade.

Aos amigos do antigo LACEA e atual LEE: Christiane, Rosana, Rosângela, Paulinho, Marcão, Mário, Eduardo, Fábio, Helinho, Ronaldão e Ticão pela amizade.

À Adriana e ao Henrique pelo incentivo, amizade e pela troca de idéias.

Aos professores, funcionários e colegas do departamento que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

A todos os amigos pela presença e amizade.

À FAPESP pela concessão da bolsa de estudo.

Sumário

Capítulo 1

Introdução 1

Capítulo 2

Técnicas Voltamétricas 4

2.1 Polarografia 5

2.2 – Voltametria de Pulso Diferencial 7

2.3 – Voltametria de Redissolução 9

2.3.1 – Deposição Eletrolítica 9

2.3.2 – Métodos de Redissolução com Acumulação Adsortiva 10

2.3.3 – Acumulação sobre Eletrodos Quimicamente Modificados 10

2.4 - Voltametria Cíclica 11

Capítulo 3

Revisão de Literatura

3.1 – Eletrodos Quimicamente Modificados 14

3.2 - Utilização de Eletrodos Modificados em Eletroanálise 17

3.3 - Preparação de EQMs 20

3.4 - Métodos de Imobilização do Modificador 21

3.4.1 - Adsorção 21

3.4.2 - Formação de Compósitos 21

3.4.3 - Formação de Ligação Covalente 22

3.4.4 - Recobrimento com Membranas Poliméricas 23

3.5 - Eletropolimerização 24

3.6 - Microeletrodos 25

Capítulo 4

Material e Métodos 29

4.1 - Materiais e Reagentes 30

4.2 – Equipamentos 30

4.3 - Modificação Eletroquímica do Carbono Vítreo Monolítico (CVM) 30

4.3.1 - Configuração dos Eletrodos Utilizados 30

4.3.1 - Pré-tratamento da Superfície a ser Modificada 31

4.3.2 - Modificação por Eletroimobilização 31

4.4 - Estudo dos Parâmetros de Funcionalização sobre a Resposta Voltamétrica 31

para Pb^{2+} 32

4.5 - Avaliação do Comportamento dos Eletrodos 32

4.5.1 - Pré-concentração 32

4.5.2 - Medida Eletroquímica (registro do voltamograma) 32

4.6 - Limpeza-regeneração 32

Capítulo 5

Resultados e Discussões 33

5.1 - Modificação com 2,5-Dimercapto-1,3,4- Tiadiazol 33

5.2 - Modificação com 8-Quinolinatiol 42

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros 60

6.1 – Conclusões 60

6.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros 61

Referências Bibliográficas 63

Resumo

DALLAN, Émerson José, *Desenvolvimento de Eletrodos Modificados via Eletropolimerização de Monômeros Orgânicos para a Determinação de Pb^{2+}*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. Dissertação (Mestrado)

Na atualidade, a demanda pelo desenvolvimento de sensores químicos para o monitoramento de espécies poluentes vem crescendo acompanhando as severas restrições aos níveis de emissão e descarga destas espécies. Embora ainda existam algumas dificuldades operacionais, os sensores eletroquímicos têm sido amplamente utilizados no monitoramento de poluentes orgânicos e inorgânicos. Neste trabalho procurou-se desenvolver eletrodos modificados para serem utilizados na acumulação e determinação voltamétrica de íons metálicos Pb^{2+}. Como agentes modificadores foram utilizados os compostos orgânicos 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol e 8-quinolinatiol. Os monômeros foram eletropolimerizados à superfície de carbono vítreo monolítico e microeletrodos de fibra de carbono. Os resultados apresentados demonstram que a modificação com 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol não viabiliza a aplicação dos eletrodos na análise de Pb^{2+} devido às características eletroquímicas do polímero formado. Porém os eletrodos modificados com 8-quinolinatiol apresentam grande sensibilidade e seletividade satisfatória para a determinação destes íons. O uso de microeletrodos modificados com poli-8-quinolinatiol apresentou um aumento significativo na sensibilidade para a análise de Pb^{2+} possibilitando o acúmulo e a determinação destes íons em soluções de concentrações da ordem de $1x10^{-10}$ M.

Palavras Chave

Eletrodos Modificados, Íons Chumbo, Eletropolimerização, Microeletrodos

Abstract

DALLAN, Émerson José, *Desenvolvimento de Eletrodos Modificados via Eletropolimerização de Monômeros Orgânico para a Determinação de Pb^{2+}*, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2000. Dissertação (Mestrado)

Currently, there is a growing demand for the development of chemical sensors to monitor pollutant species following the hard restrictions to the emission and discharge of these species. Despite some operational difficulties, electrochemical sensors has been widely used to measure organic and inorganic pollutants. In this work modified electrodes were developed to be used for chemical accumulation and voltammetric determination of Pb^{2+} ions in aqueous solution. 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole and 8-quinolinathiole were used as modifier agents. These monomers were electropolymerized onto the surface of glassy carbon electrodes and a carbon fiber microelectrode. The results obtained show that electrodes modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole can not be applied for Pb^{2+} measurements due to the electrochemical characteristics of formed polymer. However, electrodes modified with 8-quinolinathiole presented enhanced sensitivity and satisfactory selectivity to Pb^{2+} ions when compared with the bare electrodes. The use of poly-quinolinathiole modified carbon fiber microelectrode improved significantly sensitivity to Pb^{2+} voltammetric measurement, accumulating this ions in concentrations as low as $1x10^{-10}$ M by applying a 5 minutes preconcentration time.

Keywords

Modified Electrodes, Lead Ions, Electropolymerization, Microelectrodes

Lista de Figuras

2.1 - Representação esquemática de um polarograma clássico de corrente contínua de um processo de redução. 6

2.2 - Representação do sinal aplicado na voltametria de pulso diferencial. 8

2.3 - Voltamograma obtido por voltametria de pulso diferencial. 8

2.4 - Representação esquemática do sinal de excitação utilizado em voltametria cíclica. 11

2.5 - Representação esquemática de um voltamograma cíclico típico. 12

4.1 - Eletrodos convencionais de carbono vítreo e microeletrodo de fibra de carbono utilizados como eletrodos de trabalho. 30

5.1.1 - Estrutura química do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, apresentando seus possíveis pontos de coordenação com íons metálicos. 33

5.1.2 - Voltamogramas de varredura cíclica para a eletropolimerização de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol 1mM em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60/40, v/v) sobre um eletrodo de carbono vítreo monolítico. Velocidade de varredura: 25 $mV.s^{-1}$, faixa de potencial entre 0 V e 1,50 V. 34

5.1.3 - Micrografias da superfície de carbono vítreo modificado com poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol eletropolimerizado a partir de solução (a)1 mM, (b) 5 mM, (c) e (d) 10 mM do monômero em DMF/H2SO_4 0,05 M (60:40 v/v). Velocidade de varredura 25 $mV.s^{-1}$, 8 ciclos. 35

5.1.4 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1 M utilizando-se os eletrodos modificados com 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol após um período de pré-concentração de 5 minutos em Pb^{2+} 1 x 10^{-6} M (pH 9,0 ajustado com NaOH 0,1 M) e em solução de branco isenta de íons Pb^{2+}. Velocidade de varredura: 10 $mV.s^{-1}$; amplitude do pulso: 50 mV. 36

5.1.5 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1 M utilizando-se eletrodos de carbono vítreo monolítico funcionalizados com poli-2,5-dimercapto1,3,4-tiadiazol. Velocidade de varredura: 10 $mV.s^{-1}$; amplitude do pulso: 50 mV. 38

5.1.6 - Voltamogramas de varredura cíclica para a eletropolimerização de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, em solução 1 mM em DMF/H_2SO_4 0,05M (60/40, v/v), sobre o eletrodo de carbono vítreo monolítico. Velocidade de varredura: 25 $mV.s^{-1}$. 39

5.1.7 - Mecanismo proposto para a eletropolimerização de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sobre eletrodo de carbono vítreo monolítico. 40

5.1.8 - Voltamograma de pulso diferencial obtido em HCl 0,1 M utilizando-se eletrodos de carbono vítreo monolítico antes da acumulação (branco) e após um período de pré-concentração de 5 minutos em Pb^{2+} 2 x 10^{-6} M (pH 9,0 ajustado com NaOH). Velocidade de varredura: 10 $mV.s^{-1}$, amplitude do pulso: 50 mV. 41

5.2.1 - Estrutura química do 8-quinolinatiol, apresentando seus possíveis pontos de coordenação com íons metálicos. 43

5.2.2 - Voltamogramas de varredura cíclica da eletropolimerização de 8-quinolinatiol 1 mM em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60/40, v/v).Velocidade de varredura: 10 $mV.s^{-1}$. 43

5.2.3 – Voltamogramas de varredura cíclica da eletropolimerização de 8-quinolinatiol 1 mM em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60:40 v/v). Velocidade de varredura de 25 $mV.s^{-1}$. 44

5.2.4 – Voltamogramas de varredura cíclica do eletrodo de carbono vítreo monolítico em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60:40 v/v). Velocidade de varredura de 25 $mV.s^{-1}$. 44

5.2.5 – Possível estrutura do poli-8-quinolinatiol formado à superfície dos eletrodos. 45

5.2.6 - Micrografias da superfície de (a) carbono vítreo monolítico polido e modificado com poli-8-quinolinatiol eletropolimerizado a partir de solução 1 mM do monômero em DMF//H_2SO_4 0,05 M (60:40 v/v), (b) 1 ciclo, (c) e (d) 8 ciclos de varredura. 46

5.2.7 - Voltamogramas de redissolução anódica dos íons Pb^{2+}, Cd^{2+} e Cu^{2+} ($4x10^{-7}$ M), obtidos em HCl 0,1 M utilizando-se eletrodos modificados com filmes poliméricos de 8-quinolinatiol. 47

5.2.8 – Relação entre as correntes dos picos de redissolução anódica dos íons Pb^{2+}, Cd^{2+} e Cu^{2+} após a complexação utilizando-se eletrodos modificados com poli-8-quinolinatiol a partir de diferentes condições de eletropolimerização. 48

5.2.9 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1M após um período de pré-concentração de 5 minutos em solução de Pb^{2+} 2 x 10^{-6} M utilizando-se o eletrodo modificado com filme polimérico de 8-quinolinatiol e um eletrodo de carbono vítreo monolítico sem modificação. 49

5.2.10 - Variação da capacidade de complexação de íons Pb^{2+} dos eletrodos modificados com filme polimérico de 8-quinolinatiol em função do pH da solução de acumulação. 50

5.2.11 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1 M, (a) após desoxigenação do eletrólito e (b) sem desoxigenação do eletrólito, com eletrodo modificado, após um período de acumulação de 5 minutos em Pb^{2+} 2 x 10^{-6} M. 51

5.2.12 - Estudos de reprodutibilidade utilizando eletrodos de carbono vítreo monolítico e de carbono vítreo monolítico modificado com poli-8-quinolinatiol. 52

5.2.13 - Estudo do tempo de acumulação em soluções de diferentes concentrações de

íons Pb^{2+}. 53

5.2.14 – Variação da corrente de redissolução dos íons Pb^{2+} em função da concentração da solução de acumulação para diferentes tempos de pré-concentração. 54

5.2.15 - Curva analítica para a determinação de Pb^{2+} utilizando-se o eletrodo modificado. 55

5.2.16 - Estudo da interferência de íons Cd^{2+} na análise de íons Pb^{2+} utilizando-se os eletrodos modificados com poli-8-quinolinatiol. (a) $1x10^{-7}$ M de Pb^{2+}, (b) $2x10^{-7}$ M de Pb^{2+}. 56

5.2.17 - Estudo da interferência de íons Cu^{2+} na análise de íons Pb^{2+} utilizando-se os eletrodos modificados com poli-8-quinolinatiol. (a) $1x10^{-7}$ M de Pb^{2+}, (b) $2x10^{-7}$ M de Pb^{2+}. 56

5.2.18 - Voltamogramas de varredura cíclica para a eletropolimerização de 8-quinolinatiol 1 mM em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60/40, v/v) sobre um microeletrodo de fibra de carbono (8 μm ϕ). Velocidade de varredura: 10 mV/s, faixa de potencial entre 0 V e 1,5 V, 10 ciclos. 58

5.2.19 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1 M com os eletrodos modificados após um período de acumulação de 5 minutos em Pb^{2+} (a) $1x10^{-10}$ M (b) $1x10^{-7}$ M e (c) 8×10^{-5} M. Velocidade de varredura: 10 mV/s; amplitude do pulso: 50 mV. 59

Lista de Tabelas

3.6.1 - EQMs utilizados para determinar voltametricamente vários analitos. 26

Nomenclatura

Letras Latinas

A - área do eletrodo (cm^2)

C – concentração ($mol.l^{-1}$)

c – concentração ($moles.cm^{-3}$)

D – coeficiente de difusão ($cm^2.s^{-1}$)

E - potencial (V)

i – corrente (A)

M – molaridade ($mol.l^{-1}$)

m – fluxo ($mg.s^{-1}$)

n – número de elétrons ($mol.l^{-1}$)

R - resistência (ohms)

t – tempo (s)

Letras Gregas

ν - velocidade de varredura (V/s)

μ - micro

Sobrescritos

0 – padrão

Subscritos

a - analito

c – capacitiva

d – difusão

f – faradaica

l – limite

p – pico

pa – pico anódico

pc – pico catódico

Abreviaturas

CVM – carbono vítreo monolítico

DMF – dimetilformamida

DMT - 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

ECS – eletrodo de calomelano saturado

EDTA – ácido etilenodiamino tetracético

EQM – eletrodo quimicamente modificado

MEV – microscopia eletrônica de varredura

NADH – adenosina nicotinamida difosfato

Capítulo 1

Introdução

A crescente preocupação com a contaminação do meio-ambiente tem pressionado o controle sobre a emissão de poluentes químicos criando uma demanda pelo desenvolvimento de sensores e equipamentos capazes de detectarem tais poluentes em concentrações da ordem de partes por bilhão ou mais baixas. Com esta finalidade, os métodos eletroquímicos se apresentam como uma opção bastante interessante e encontram aplicação nas análises qualitativa e quantitativa tanto de espécies orgânicas quanto de espécies inorgânicas, e principalmente de íons de metais pesados.

Uma das técnicas eletroquímicas muito utilizadas para a análise qualitativa e quantitativa de espécies em solução é a voltametria. A voltametria compreende um grupo de métodos eletroanalíticos nos quais a informação sobre a espécie analisada é obtida pela medida de corrente em função de uma diferença de potencial aplicada aos eletrodos que formam a célula eletroquímica. Historicamente, a voltametria se desenvolveu a partir da polarografia, um tipo particular de voltametria desenvolvida pelo químico tcheco-eslovaco Jaroslav Heyrovisky no início da década de 20. O advento da polarografia rendeu a Heyrovsky o Prêmio Nobel de química de 1959[1].

Durante muito tempo a voltametria foi amplamente utilizada para a determinação de íons inorgânicos e de certas espécies orgânicas, porém, entre as décadas de 50 e 60 sua aplicação analítica perdeu espaço para diversos métodos espectroscópicos limitando-se a

certas aplicações especiais, como a determinação de oxigênio molecular em soluções[1]. Um dos motivos que limitou a utilização dos métodos eletroanalíticos foi a restrição de materiais utilizados como eletrodos que até aquela época resumiam-se ao carbono, ao ouro, ao mercúrio e à platina. Além disso, os eletrodos estavam sujeitos a fenômenos específicos que diminuíam sua aplicabilidade em processos analíticos e de síntese. Os principais fenômenos são o bloqueio da superfície do eletrodo através de reações de precipitação ou adsorção, ou a velocidade lenta de reação de algumas espécies que exigem a imposição de altos sobrepotenciais para viabilizar a reação de interesse. Estes fenômenos podem ser freqüentemente controlados pela manipulação da natureza química da superfície do eletrodo.

Ao final da década de 60 diversas modificações efetuadas sobre as técnicas clássicas de voltametria resultaram num aumento significativo da sensibilidade e da seletividade dos métodos e assim fizeram ressurgir o interesse pela sua utilização dentro da química analítica. Isto motivou a pesquisa de soluções para os fenômenos que inviabilizavam a utilização dos eletrodos clássicos para o estudo de alguns sistemas impulsionando, alguns anos depois, o desenvolvimento dos eletrodos quimicamente modificados (EQMs). Os EQMs são eletrodos com espécies químicas deliberadamente imobilizadas em sua superfície.

O conceito de eletrodos quimicamente modificados surgiu do desejo dos eletroquímicos de controlar características químicas da superfície dos eletrodos. Eletrodos quimicamente modificados são na atualidade objetos de intensa pesquisa em diversas áreas da ciência e da tecnologia, apresentando um grande potencial para aplicações no campo da eletroanálise.

1.1 – Objetivos do trabalho

Este trabalho teve por objetivo o desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados para serem utilizados na acumulação e determinação voltamétrica de íons metálicos em solução. Com a modificação dos eletrodos, visamos alcançar uma maior seletividade para a análise de íons Pb^{2+} assim como uma maior sensibilidade na quantificação destes íons. Estas características possibilitam a utilização dos eletrodos na análise de Pb^{2+} em matrizes complexas sem que haja a necessidade de um tratamento prévio da amostra e minimiza a interferência provocada por outros íons metálicos presentes na amostra. A escolha do chumbo como espécie alvo foi feita com base

na sua toxicidade mesmo em concentrações muito baixas. A contaminação com chumbo pode causar graves problemas respiratórios e gástricos entre outros[2]. Por isso, existe um interesse muito grande no desenvolvimento de sensores para a análise de traços de Pb^{2+}.

Com esta finalidade a técnica escolhida foi uma variante da voltametria de redissolução anódica, com acumulação química. A varredura de potencial foi feita utilizando-se o modo pulso diferencial. Nos capítulos seguintes será visto que a voltametria de redissolução apresenta, como vantagens sobre outras técnicas voltamétricas, uma sensibilidade elevada para a espécie determinada. Combinando-se esta técnica à modificação do eletrodo de trabalho pode-se obter ainda seletividade para a espécie estudada.

Como agentes modificadores foram utilizados filmes poliméricos das substâncias orgânicas 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol e 8-quinolinatiol. Ambos são reagentes analíticos para íons metálicos e já foram utilizados em eletroanálise e para a modificação de eletrodos[3-7]. Os respectivos monômeros foram eletropolimerizados, via oxidação, sobre a superfície de carbono vítreo e fibra de carbono. A modificação através de eletropolimerização é extremamente simples e atrativa e por este motivo foi utilizada neste trabalho.

Capítulo 2

Técnicas Voltamétricas

A voltametria compreende um conjunto de técnicas eletroquímicas nas quais a corrente desenvolvida por um eletrodo polarizável, denominado eletrodo de trabalho, é medida em função de uma varredura de potencial aplicada a este eletrodo. O termo "eletrodo de trabalho" é utilizado para identificar o eletrodo no qual ocorre a reação que se deseja acompanhar. O potencial imposto atua como promotor da reação eletroquímica, ou seja, é o parâmetro controlado que faz com que as espécies químicas presentes na solução sejam eletrolisadas na superfície do eletrodo[8].

O eletrodo de trabalho é um componente da célula eletroquímica. A célula eletroquímica é composta por mais dois eletrodos, um eletrodo de referência, como por exemplo, os eletrodos de calomelano saturado e eletrodos de prata/cloreto de prata, e na maioria das vezes um eletrodo auxiliar, em geral um fio de platina. Estes eletrodos encontram-se imersos em uma solução contendo o analito e um excesso de eletrólito não reativo denominado eletrólito suporte. As funções do eletrólito são reduzir a resistência do meio e conduzir a maior parte da corrente impedindo a migração para o eletrodo de trabalho da espécie alvo que está sendo analisada, caso esta seja eletricamente carregada[1,9].

Os três eletrodos estão ligados a um potenciostato que gera a rampa de potencial, lê a corrente de interesse e fornece o sinal correspondente a esta leitura a um dispositivo apropriado

de registro, dando origem à uma curva corrente-tensão chamada voltamograma[9]. Dependendo da natureza da medida, ele pode apresentar-se na forma de ondas ou picos relacionados à espécie analisadas[8].

2.1 - Polarografia

Historicamente, a voltametria se desenvolveu a partir da polarografia, um tipo particular de voltametria que utiliza um eletrodo gotejante de mercúrio, desenvolvida pelo químico tcheco-eslovaco Jaroslav Heyrovisky no início da década de 20. O advento da polarografia rendeu a Heyrovsky o Prêmio Nobel de química de 1959[1].

Numa célula contendo um eletrodo gotejante de mercúrio a corrente oscila acompanhando os intervalos de formação e desprendimento da gota. No momento em que a gota se desprende do capilar a corrente cai a zero. Com o crescimento da nova gota a corrente aumenta rapidamente devido ao aumento da área superficial do eletrodo[1]. O potencial é aplicado à célula eletroquímica na forma de uma rampa linear que varia lentamente com o tempo. A corrente desenvolvida no eletrodo de trabalho como conseqüência de um processo de eletrólise da espécie eletroativa, é medida e registrada em função do potencial e atinge um valor limite (i_l) que depende da concentração do analito (C_A)[9]:

$$i_l = kC_A \qquad (1)$$

onde k é uma constante. Na polarografia o voltamograma recebe o nome específico de polarograma[9].

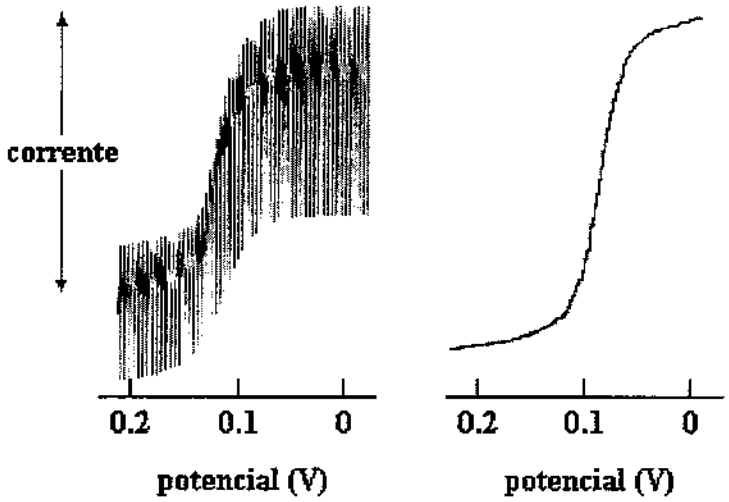


Figura 2.1 - Representação esquemática de um polarograma clássico de corrente contínua de um processo de redução.

Quando a difusão devida a um gradiente de concentração que se estabelece entre a superfície do eletrodo e o seio da solução é o fator determinante da velocidade de eletrólise, o processo é controlado por difusão. A relação entre a corrente máxima e a concentração do analito é dada pela equação de Ilkovic[1]:

$$i_d = 706.n.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.c \qquad (2)$$

onde:

i_d = corrente de difusão em A

n – número de elétrons envolvidos na eletrólise de um mol da espécie ativa em $mol.l^{-1}$

D – coeficiente de difusão da espécie ativa em cm^2/s

c – concentração do analito em $moles/cm^3$

m – fluxo de mercúrio no capilar em mg/s

t – tempo de vida da gota em segundos

Para obter-se uma expressão para a corrente média, a constante da equação é alterada[1]:

$$i_d = 607.n.D^{1/2}.m^{2/3}.t^{1/6}.c \qquad (3)$$

onde i_d passa a ser a corrente média de difusão durante a vida da gota.

O potencial no qual a corrente desenvolvida é igual à metade da corrente limite é denominado potencial de meia-onda, $E_{1/2}$, e, em geral, é uma característica da espécie eletroativa e da composição da solução de medida.

A corrente desenvolvida pelo eletrodo de trabalho é uma somatória da corrente faradaica, relacionada diretamente com a troca de elétrons entre a superfície do eletrodo e a espécie eletroativa, e de correntes interferentes que não são relacionadas com a reação redox de interesse. A corrente faradaica recebe este nome porque obedece a lei de Faraday. As correntes interferentes são resultado das contribuições das correntes de reações redox envolvendo impurezas da solução, da decomposição do eletrólito ou do solvente, de reações da própria superfície do eletrodo, de ruídos do equipamento e, a mais importante, da corrente de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica, formada na interface eletrodo-solução. A separação de cargas resultante da formação da dupla camada elétrica faz com que o eletrodo se comporte como um capacitor e assim recebe o nome de corrente capacitiva[1,8].

Na prática, o limite de detecção da polarografia é determinado pela intensidade das correntes interferentes que dificultam a medida da corrente faradaica gerada pelo analito. Na década de 60, o interesse pela polarografia diminuiu devido a baixa sensibilidade da técnica e aos avanços dos métodos espectroscópicos de análise. As limitações da polarografia clássica foram então superadas com o surgimento das técnicas de pulso, mais sensíveis, e com o desenvolvimento de novos eletrodos que substituíram o eletrodo gotejante de mercúrio. Entre as novas técnicas, a voltametria de pulso diferencial associada à voltametria de redissolução teve grande destaque nas aplicações analíticas envolvendo principalmente íons de metais pesados.

2.2 – Voltametria de Pulso Diferencial

A voltametria de pulso diferencial foi desenvolvida com o objetivo de minimizar os efeitos da magnitude da corrente capacitiva sobre a corrente faradaica. Na voltametria de pulso diferencial, pulsos de mesma amplitude são superpostos sobre uma rampa de potencial (figura 2.2). Esses pulsos tem uma amplitude que varia de 5 a 100 mV e uma duração de

aproximadamente 50 ms, sendo repetidos em intervalos de 0,5 a 5 s. A velocidade de varredura do potencial geralmente é lenta, de 2 a 10 mV/s, e desta forma o potencial não varia significativamente durante o tempo de aplicação do pulso[8].

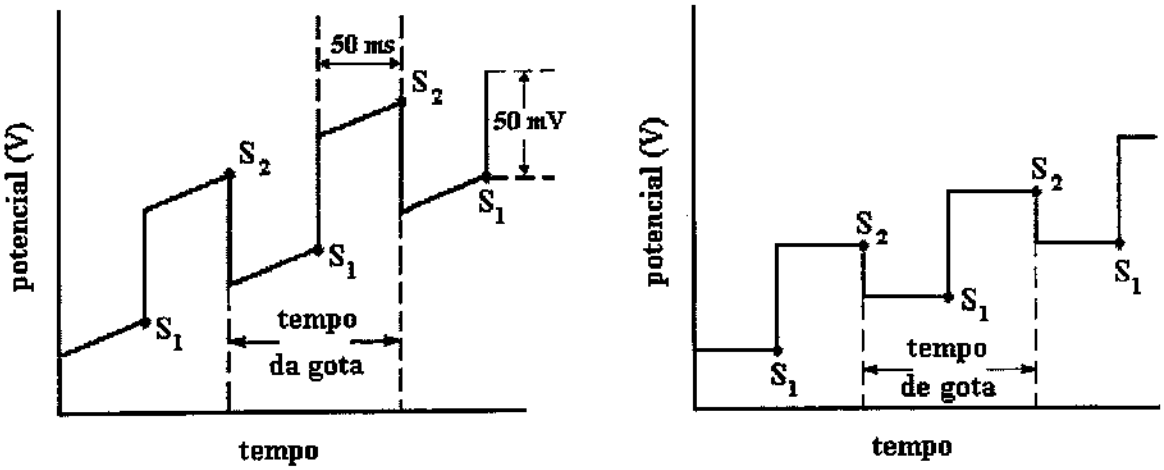


Figura 2.2 - Representação do sinal aplicado na voltametria de pulso diferencial.

As correntes são medidas em dois pontos, imediatamente antes da aplicação do pulso (S_1) e próximo ao final do mesmo (S_2). A primeira corrente é subtraída da segunda e a diferença (Δ_i) é registrada em função do potencial[1,8]. Ao final da varredura obtém-se um voltamograma derivativo em forma de pico cuja altura é diretamente proporcional à concentração do analito (figura 2.3). O potencial correspondente à corrente máxima do pico (E_p) não é igual ao potencial padrão de meia-onda. Ele é característico da espécie analisada e das condições do meio no qual é feita a análise.

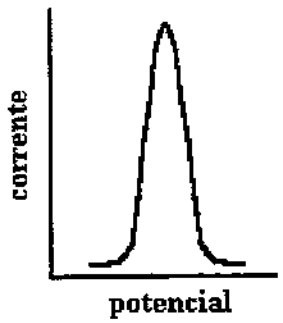


Figura 2.3 - Voltamograma obtido pela voltametria de pulso diferencial.

O limite de detecção da voltametria de pulso diferencial atinge facilmente concentrações entre 10^{-7} e 10^{-8} M. A forma do voltamograma também facilita a leitura da corrente e a localização do potencial de pico.

O aumento da sensibilidade é conseqüência da diferenciação entre as correntes faradaica e capacitiva que a técnica permite. Quando o pulso de potencial é aplicado, a corrente total no sistema aumenta devido ao aumento de ambas as correntes. A corrente capacitiva (i_c) decai mais rápido do que a corrente faradaica (i_f) uma vez que $i_c \propto e^{-t/RCd}$ e $i_f \propto t^{1/2}$, onde t é o tempo, R a resistência e C_d a capacidade diferencial. Desta forma as correntes capacitivas nos pontos de leitura S_1 e S_2 são praticamente as mesmas e a diferença entre as leituras é atribuída basicamente à corrente faradaica[8].

2.3 – Voltametria de Redissolução

A voltametria de redissolução incorpora uma série de procedimentos eletroquímicos que tem em comum uma etapa inicial de acumulação, eletrolítica ou não, do analito à superfície do eletrodo. Esta etapa de acumulação pode ser considerada uma extração do analito. Freqüentemente esta etapa é realizada sob agitação da solução e após um período determinado a quantidade da espécie depositada é determinada utilizando-se um procedimento voltamétrico como, por exemplo, a voltametria de pulso diferencial previamente descrita. Nesta segunda etapa o analito é redissolvido na solução e a leitura da corrente é efetuada dando origem ao voltamograma da análise. Em geral, na acumulação de metais os íons em solução são reduzidos (acumulação eletrolítica) ou complexados (acumulação não-eletrolítica) na superfície do eletrodo e durante a etapa de redissolução são re-oxidados em função da aplicação de uma varredura anódica de potencial. A acumulação proporciona uma concentração de 100 à 1000 vezes maior do analito na superfície do eletrodo em relação à sua concentração na solução aumentando a contribuição da corrente faradaica e conseqüentemente aumentando a sensibilidade da medida[8].

2.3.1 – Deposição Eletrolítica

A deposição eletrolítica é efetuada através da imposição de um potencial controlado de eletrólise durante um tempo pré-determinado sob agitação da solução eletrolítica. Na voltametria

de redissolução anódica, utilizando-se um eletrodo de mercúrio, os íons metálicos formam um amálgama com o eletrodo na etapa de acumulação[8]:

$$M^{n+} + n\,e^- \rightarrow M(Hg) \quad (4)$$

Para eletrodos sólidos a reação é a seguinte[8]:

$$M^{n+} + n\,e^- \rightarrow M \quad (5)$$

Na etapa de redissolução as reações são respectivamente[8]:

$$M(Hg) \rightarrow M^{n+} + n\,e^- \quad (6)$$

$$M \rightarrow M^{n+} + n\,e^- \quad (7)$$

Na voltametria de redissolução catódica diversas espécies orgânicas e inorgânicas são acumuladas mediante à formação de sais pouco solúveis sobre a superfície do eletrodo.

2.3.2 – Métodos de Redissolução com Acumulação Adsortiva

O método de acumulação adsortiva é muito similar ao de eletrodeposição porém o analito é fisicamente adsorvido sobre a superfície do eletrodo sem a imposição de um potencial de eletrólise. A etapa de medida é idêntica àquela descrita anteriormente. A determinação da concentração do analito é feita a partir da construção de uma curva analítica utilizando soluções de concentrações conhecidas da espécie alvo e empregando-se o mesmo procedimento utilizado para a solução analisada[8]. Neste tipo de acumulação o analito não reage com o material do eletrodo e não há transferência de carga durante a etapa de acumulação.

2.3.3 – Acumulação sobre Eletrodos Quimicamente Modificados

Este tipo de acumulação envolve a reação da espécie analisada com grupos funcionais existentes na superfície do eletrodo. Existe uma série de procedimentos de modificação de

superfícies utilizados para a introdução de grupos funcionais específicos. As mais comuns são a fixação do agente modificador por adsorção, ligação covalente, formação de filmes poliméricos ou inserção do modificador no material com o qual o eletrodo é construído. Após a modificação o eletrodo é utilizado na etapa de acumulação durante a qual o analito é capturado da solução pela reação com modificador e na seqüência é efetuada a determinação da espécie acumulada por um procedimento voltamétrico qualquer como, por exemplo, a voltametria de pulso diferencial. A modificação de eletrodos requer que o procedimento produza superfícies reprodutivas para garantir a reprodutibilidade da reação entre o analito e o modificador. Também é necessária a adoção de procedimentos de regeneração da superfície do eletrodo. A partir da acumulação com eletrodos quimicamente modificados é possível atingir-se limites de detecção da ordem de 10^{-11} a 10^{-12} M da espécie determinada.

2.4 - Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma ferramenta útil para o estudo de reações eletroquímicas. O potencial é aplicado linearmente ao eletrodo de trabalho a partir de um potencial inicial E_i até um limite pré-determinado, $E_{\lambda 1}$, no qual a direção da varredura é revertida (figura 2.4). A varredura pode ser interrompida em qualquer ponto ou ser mantida ciclicamente entre o potencial $E_{\lambda 1}$ e um segundo potencial de interesse, $E_{\lambda 2}$, que pode ser o próprio potencial inicial[10]. O voltamograma cíclico é obtido através do registro da corrente no eletrodo de trabalho durante a varredura de potencial (figura 2.5).

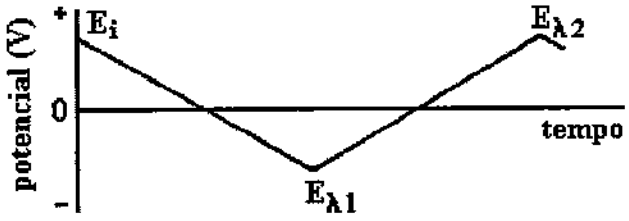


Figura 2.4 - Representação esquemática do sinal de excitação utilizado em voltametria cíclica.

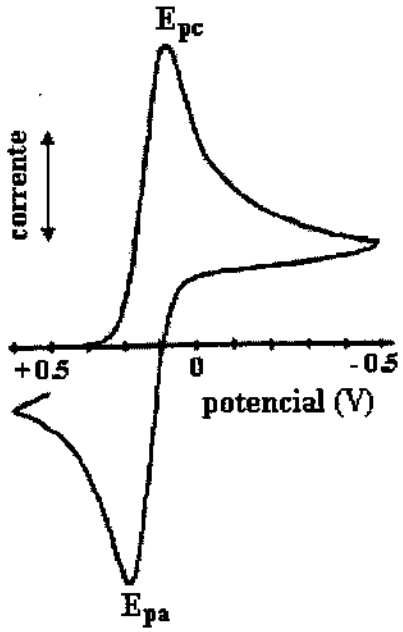


Figura 2.5 - Representação esquemática de um voltamograma cíclico típico.

Os parâmetros importantes da voltametria cíclica são a magnitude das correntes de pico anódico (i_{pa}) e catódico (i_{pc}) e os potenciais de pico anódico (E_{pa}) e catódico (E_{pc}). Para reações eletroquimicamente reversíveis nas quais os pares redox trocam elétrons rapidamente com o eletrodo de trabalho, o potencial formal de redução ($E^{o'}$) é dado pela equação[11]:

$$E^{o'} = E_{pa} + E_{pc} / 2 \qquad (8)$$

O número de elétrons transferidos na reação (n) pode ser determinado a partir da separação entre os picos anódico e catódico[11]:

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} \cong 0{,}059 / n \qquad (9)$$

A corrente de pico para um sistema reversível é descrita pela equação de Randles-Sevcik[11]:

$$i_p = (2{,}69 \times 10^5).n^{3/2}.A.D^{1/2}.C.\ \nu^{1/2} \qquad (10)$$

onde, i_p é a corrente de pico (A), n é o número de elétrons trocados, A é a área do eletrodo (cm^2), D é o coeficiente de difusão (cm^2/s), C é a concentração (mol/cm^3), e v é a velocidade de varredura (V/s). De acordo com a equação i_p aumenta em função de $v^{1/2}$ e é proporcional à concentração. Os valores de i_{pa} e i_{pc} devem ser idênticos para pares reversíveis, ou seja, a relação entre ambos deve ser igual a um[11].

A irreversibilidade eletroquímica é causada por uma velocidade lenta de transferência de elétrons entre a espécie estudada e o eletrodo de trabalho. As equações 8, 9 e 10 não se aplicam nestes casos. Essa irreversibilidade é caracterizada por uma separação dos potenciais de pico maior do que a prevista pela equação 9[11].

Capítulo 3

Revisão de Literatura

3.1 – Eletrodos Quimicamente Modificados

O termo eletrodo quimicamente modificado foi introduzido no vocabulário eletroquímico por MURRAY, MOSES e WIER[12] em 1975 para designar eletrodos com espécies quimicamente ativas, deliberadamente imobilizadas em suas superfícies, com o objetivo de pré estabelecer e controlar a natureza físico-química da interface eletrodo/solução. Desta forma é possível construir eletrodos para inúmeros fins e aplicações criando novos horizontes para o desenvolvimento da eletroquímica e da eletroanálise.

Esta área de pesquisas encontra-se hoje em sua terceira década, iniciando o seu desenvolvimento a partir de 1973 com os trabalhos de LANE e HUBBARD[13] que procuravam entender e controlar os processos de adsorção sobre a superfície dos eletrodos, que freqüentemente acarretavam o bloqueio desta superfície inutilizando o eletrodo. A adsorção foi objeto de intensa pesquisa nas décadas de 60 e 70. Estes estudos demonstraram que certas espécies químicas com determinados grupos funcionais apresentavam uma forte afinidade pela superfície dos eletrodos. LANE e HUBBARD exploraram as propriedades adsortivas do grupo alceno sobre a platina para imobilizar vários reagentes sobre a sua superfície. As moléculas adsorvidas demonstraram uma pronunciada influência sobre algumas reações químicas. Por exemplo, foi observado que grupos quelantes ligados ao eletrodo pelo grupo alceno permitiram a acumulação de íons Fe (III) por complexação. Embora o objetivo não fosse o

de analisar os íons acumulados, esta capacidade de complexar metais foi um primeiro indicativo da utilidade dos EQMs para a eletroanálise.

Em outro trabalho pioneiro sobre eletrodos com superfície modificada, MILLER, KARIV, BEHLING e WATKINS[14], em 1975, imobilizaram covalentemente aminoácidos opticamente ativos sobre a superfície de grafite. O eletrodo modificado foi chamado de eletrodo quiral e foi utilizado para sintetizar álcoois opticamente ativos pela redução eletroquímica de cetonas. Ao utilizarem-se eletrodos não modificados, eram obtidas misturas racêmicas dos mesmos álcoois.

Então, foi publicado em 1975 o agora clássico artigo de MURRAY, MOSES e WIER[12] descrevendo a modificação química da superfície de eletrodos de SnO_2 pela reação de triclorosilano com os grupos hidroxila da superfície do eletrodo repetindo um procedimento previamente utilizado por SCHUKER, WEETALL e SUGAWARA[15] (1974) para a modificação de suportes cromatográficos utilizados na análise de traços metálicos. Em seu trabalho, MURRAY e seus colaboradores apontam a possibilidade de controlar as propriedades coordenativas dos eletrodos modificados com o controle do potencial do eletrodo.

Em 1976 LANE e HUBBARD[16] ampliaram suas pesquisas publicando um dos primeiros trabalhos que demonstraram a aplicação analítica dos EQMs. Utilizando um microeletrodo de platina contendo iodeto adsorvido sobre sua superfície eles detectaram catecolaminas em cérebros de ratos utilizando técnicas de voltametria de pulso possibilitando a determinação destas espécies, seletivamente, na presença de ácido ascórbico em excesso.

O primeiro trabalho descrevendo a utilização de um eletrodo quimicamente modificado na quantificação de espécies inorgânicas foi publicado em 1978 por CHEEK e NELSON[17]. Eletrodos de pasta de carbono preparados com grafite, modificado com organosilano contendo grupos etilenodiamino, foram utilizados para a complexação de íons Ag (I) em circuito aberto e posterior determinação dos íons complexados por voltametria cíclica. Os autores mencionam um limite de detecção para soluções de concentração da ordem de 10^{-11} M após um período de pré concentração de 30 minutos.

Pouco tempo depois, diversos pequisadores iniciaram estudos sobre a modificação de eletrodos com filmes poliméricos. MERZ e BARD[18] (1978) consideraram que eletrodos de platina recobertos com filmes de poli-vinilferroceno se comportavam como eletrodos quimicamente modificados, ressaltando sua estabilidade e principalmente a simplicidade do processo de modificação. Baseados nos trabalhos de LANE e HUBBARD[13] sobre a adsorção de alcenos na superfície da platina, MARK e MILLER[19] apresentaram, em 1978, um trabalho descrevendo a preparação de um eletrodo de platina modificado pela adsorção de poli-p-nitroestireno, capaz de catalisar a redução do oxigênio.

Então, em 1979, OYAMA e ANSOM[20] utilizaram eletrodos de grafite pirolítico modificados com filmes poliméricos de 4-vinilpiridina e acrilonitrila para a complexação de íons Cu (II) e do complexo Ru(III)-(EDTA) em soluções de concentração $5x10^{-8}$ M, demonstrando a viabilidade de modificação de eletrodos com polímeros para fins analíticos.

Desde de então o número de pesquisadores interessados no desenvolvimento de eletrodos quimicamente modificados cresceu enormemente e inúmeros trabalhos foram publicados da década de 80 até os dias de hoje. Diversos artigos de revisão apresentam alguns outros exemplos dos trabalhos pioneiros e dos mais recentes a respeito da modificação de eletrodos[21-32].

Os EQMs permitem o desenvolvimento de procedimentos de análise empregando reagentes imobilizados. A imobilização proporciona uma diminuição considerável das quantidades de reagentes empregados permitindo a reutilização dos mesmos para várias medidas, com a conseqüente diminuição dos custos. Nos EQMs, o reagente está imobilizado na superfície do eletrodo e durante a análise ele promove a acumulação do analito na superfície do eletrodo na qual, medidas voltamétricas subseqüentes são realizadas, regenerando esta superfície. O EQM é, portanto, a interface entre a amostra e o equipamento de medida e proporciona seletividade e aumento de sensibilidade à análise.

Para a modificação química são escolhidos modificadores que possuam propriedades eletrocatalíticas ou de acumulação frente a espécie que se deseja determinar. Estes reagentes devem apresentar habilidade para reagir seletivamente ou especificamente com um "analito" de interesse e para coletá-lo na superfície do eletrodo.

Na análise de traços, durante a etapa de acumulação, os EQMs pré-concentram o analito a partir de pequenos volumes de amostra, sobre a superfície modificada, possibilitando a medida em concentrações menores do que as possíveis na ausência da acumulação. A acumulação também atua como etapa de separação, removendo a espécie de interesse da matriz da amostra e da presença de interferentes potenciais. Como, em geral, não há preparação da amostra, as determinações utilizando EQMs podem ser muito mais rápidas se comparadas aos métodos convencionais.

Existe uma série de métodos de modificação das superfícies assim como diversos materiais que aceitam modificação, criando um número muito grande de novas opções de eletrodos para os químicos analíticos.

Além das aplicações analíticas de EQMs envolvendo técnicas voltamétricas e amperométricas, são descritos na literatura alguns casos de aplicação de EQMs como eletrodos íon-seletivos [1, 24, 30, 33], os quais não serão abordados neste trabalho.

3.2 - Utilização de Eletrodos Modificados em Eletroanálise

Do ponto de vista analítico a sensibilidade e/ou seletividade de uma determinação deve aumentar com a utilização de um EQM para que seu uso seja justificado. Isto pode ser obtido por meio de um ou mais dos seguintes fenômenos: eletrocatálise, exclusão de interferentes e pré-concentração. Em geral a obtenção de sensibilidades mais altas ocorre por pré-concentração da espécie de interesse ou por eletrocatálise, sendo que a aplicação de qualquer um destes princípios resulta em inerente aumento da seletividade. Ganhos adicionais neste item podem ser alcançados através do recobrimento da superfície do eletrodo com membranas poliméricas que atuam como barreiras seletivas que bloqueiam o acesso de espécies interferentes deixando a superfície disponível para a interação com o "analito".

Ao utilizar um eletrodo baseado no princípio da eletrocatálise, o objetivo é o de reduzir a energia de ativação da reação que envolve a transferência de elétrons. Muitas vezes a velocidade de reação de um determinado analito na superfície de um eletrodo é muito lenta e o processo de oxidação ou redução ocorre a potenciais muito mais positivos ou negativos do que o esperado.

Com a imobilização de um catalisador a reação passa a ser mediada por um sistema redox que pode trocar elétrons mais rapidamente com o eletrodo e o substrato reduzindo o sobrepotencial de ativação. A redução do sobrepotencial de ativação aumenta a seletividade da medida porque permite a aplicação de potenciais de operação mais baixos do que os da reação não-mediada diminuindo o número de espécies cujos potenciais de eletrólise são atingidos[25].

Os mediadores redox podem ser espécies orgânicas, compostos organometálicos ou enzimas. Estas espécies atuam em solução ou no caso dos EQMs, imobilizadas à superfície do eletrodo, podendo ser utilizado mais de um mediador. COLLMAN e DENISEVICH[34] obtiveram sucesso na eletrocatálise de oxigênio utilizando eletrodos modificados com porfirinas contendo cobalto. Diversos trabalhos apresentam eletrodos utilizados na eletrocatálise da oxidação de compostos biologicamente importantes, um exemplo bastante ilustrativo é a oxidação de Adenosina Nicotinamida (NADH) estudada por KUWANA e TSE[35], utilizando eletrodos modificados com quinonas. KUWANA e TSE imobilizaram 3,4-dihidroxybenzilamina em um eletrodo de grafite oxidando-a eletroquimicamente para a forma de quinona. O NADH normalmente reage com quinonas em solução para formar NAD^+ e esta característica se mantém ao utilizar-se o eletrodo modificado.

Outra metodologia que emprega o uso de EQMs é a da exclusão de interferentes. A ação de interferentes, inibindo ou mascarado a resposta eletroquímica da espécie de interesse deve-se a um ou mais dos seguintes fenômenos:

1. passivação - adsorção do interferente à superfície do eletrodo o que impede o acesso da espécie de interesse.

2. Competição do interferente com a espécie de interesse pelos sítios ligantes do agente modificador.

3. Eletrólise do interferente em valor de potencial próximo ao potencial de eletrólise da espécie de interesse.

Uma maneira de promover a exclusão, por meios físicos, é recobrir a superfície do eletrodo com uma membrana polimérica, que possa, com base na carga ou no tamanho, bloquear o acesso do interferente, sendo permeável à espécie de interesse. Assim, apenas esta chega até a superfície do eletrodo. WANG, CHEN e LIN[36] estudaram a influência das condições de preparação de eletrodos recobertos com filmes de polianilina, polipirrol e polifenol sobre a capacidade de bloquear o acesso de espécies como a hidrazina, o peróxido de hidrogênio, o catecol e o ácido ascórbico à superfície do eletrodo. Outra maneira de excluir interferentes, também fundamentada em interações eletrostáticas, é pela formação de monocamadas auto-arranjadas, que sejam seletivas.

Entre os métodos que envolvem a utilização de EQMs os que incluem uma etapa inicial de pré-concentração do analito, elevam a sensibilidade da técnica voltamétrica utilizada. A origem do método convencional de pré-concentração, principalmente para íons metálicos, é a eletrodeposição seguida da redissolução do analito, mas sua aplicação é muitas vezes limitada, ou pela presença de interferentes que são eletrodepositados juntamente com a espécie alvo, ou por ser o potencial de deposição do íon de interesse muito negativo. Em geral a concentração da espécie acumulada é de 10 a 1000 vezes maior na superfície do eletrodo do que originalmente em solução.

Para superar as limitações e interferências do método convencional pode-se utilizar um eletrodo quimicamente modificado. Em um EQM o fenômeno de pré-concentração envolve uma interação química (complexação, troca-iônica, ligação covalente) entre a espécie a ser pré-concentrada e um agente modificador imobilizado à superfície do eletrodo. Este agente modificador apresenta, sob condições específicas, envolvendo ou não a aplicação de potencial, uma particular afinidade pela espécie alvo, o que confere seletividade à medida voltamétrica. A passagem do analito para a superfície do eletrodo também pode se dar através de um fenômeno de partição. Neste caso a sua solubilidade é maior no meio formado pelo agente modificador do que na solução na qual ele se encontra. É o que ocorre com certas espécies orgânicas hidrofóbicas que sofrem um processo de acumulação extrativa em eletrodos de pasta de carbono. Ainda uma outra forma de pré-concentração é possível, pela incorporação de uma espécie aniônica em polímero condutor na forma oxidada. Este processo, conhecido como dopagem, é induzido

eletroquimicamente. Existe um número muito grande de trabalhos que tratam da pré-concentração, alguns dos quais são citados na tabela ao final deste capítulo.

3.3 - Preparação de EQMs

A utilização de EQMs é uma área em franco desenvolvimento, e a cada dia novos métodos de preparação são descritos. Aqui será feita uma rápida abordagem deste tópico, procurando-se dar uma visão bem geral dos substratos utilizados, com ênfase para o carbono vítreo, e dos métodos de preparação mais comuns.

A escolha do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, é um aspecto importante da preparação de um EQM. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização selecionado. Entre os materiais convencionais estão o ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme e pasta de carbono. Carbono vítreo reticulado, fibras de carbono, material polimérico condutor e vidros condutores, estão incluídos entre os substratos menos usuais.

Eletrodos de carbono vítreo tem sido amplamente empregados em estudos voltamétricos para a detecção eletroquímica, separações cromatográficas e análises por injeção em fluxo. O carbono vítreo é um material sólido composto de finas camadas microfibrilares interpostas de modo a formar fortes ligações interfibrilares. Ele é produzido pela degradação térmica de polímeros orgânicos adequados[31].

A característica marcante do carbono vítreo é a sua permeabilidade extremamente baixa a gases, quando comparado ao grafite sintético, que é conseqüência direta da coesão da sua estrutura. A inércia química do material permite sua utilização para análises em meios extremamente agressivos como, por exemplo, solventes orgânicos.

3.4 - Métodos de Imobilização do Modificador

3.4.1 - Adsorção

Adsorção, ou mais apropriadamente quimisorção, foi o processo pioneiro e é a maneira mais simples de fixar um modificador ao substrato do eletrodo base. Pode ser induzida através da aplicação de um potencial ao eletrodo de trabalho (eletrossorção) ou através da simples imersão do eletrodo numa solução contendo o agente modificador que se fixa na sua superfície. Pode também envolver a disposição desta solução, por exemplo, com o auxílio de uma micropipeta, sobre a superfície a ser modificada, com posterior evaporação do solvente[23]. Embora os estudos envolvendo adsorção sejam vastos e antigos, aparentemente o primeiro trabalho envolvendo a imobilização de compostos químicos com a intenção de implantar um grupo funcional específico contido neste composto parece ter sido o de LANE e HUBBARD[13]. O inicio dos estudos sobre adsorção foram realizados utilizado-se eletrodos de platina, mas os trabalhos subsequentes foram efetuados com eletrodos de grafite e carbono vítreo. Eletrodos de carbono vítreo apresentam uma particular capacidade de quimisorver reagentes que possuam sistema de elétrons π estendidos, como por exemplo, compostos orgânicos aromáticos.

Esta técnica é simples, mas apresenta a desvantagem de produzir EQMs com no máximo uma monocamada do modificador imobilizado, o que limita a faixa de resposta linear. Além disso, sendo o fenômeno de adsorção um processo em equilíbrio, inevitavelmente ocorrerá a dessorção do modificador para o meio, durante sua utilização, o que redunda em perda de reprodutibilidade, reduzindo a vida útil do EQM assim preparado.

3.4.2 - Formação de Compósitos

Um compósito é uma mistura de componentes, portanto outra forma de preparar um EQM é simplesmente misturar o agente modificador com o substrato do eletrodo. Esta técnica é adequada para modificar eletrodos à base de carbono em pó (grafite, negro de carbono, etc.), tais como: eletrodos de pasta de carbono, de grafite-epóxi e pastilhas. Os eletrodos de pasta de carbono são amplamente utilizados em função da sua simplicidade de preparação e renovação da superfície. Historicamente o primeiro eletrodo de pasta de carbono surgiu da tentativa de

ADAMS[30] em 1958 de substituir o eletrodo gotejante de mercúrio por um eletrodo de carbono em pó em suspensão num solvente orgânico. A idéia não funcionou para a finalidade desejada, porém originou um novo método de preparação de eletrodos. Quando possível, é preferencialmente utilizada uma variante do método descrito anteriormente que consiste em misturar o carbono em pó a uma solução adequada do agente modificador. Após a evaporação do solvente as partículas de carbono ficam recobertas pelo modificador que resulta numa distribuição mais homogênea deste último. Em ambos os casos podem ocorrer perdas graduais do modificador para a solução prejudicando a reprodutibilidade das medidas.

3.4.3 - Formação de Ligação Covalente

O modificador pode ser ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. As reações de silanização, envolvendo organosilanos e óxidos presentes à superfície do eletrodo são as mais utilizadas com esta finalidade sendo introduzidas por MURRAY, MOSES e WIER[12]. A maioria dos eletrodos metálicos, quando oxidados em meio ácido, são recobertos com uma camada fina de óxido, bastante reativa frente aos silanos. Portanto um metal ao ser oxidado pode ser silanizado e posteriormente reagir com outra molécula, contendo o grupo funcional que se quer imobilizar. O silano atuará como uma ponte para fixar um grupo funcional específico à superfície do eletrodo. A camada formada pelo silano é porosa o suficiente para permitir que as espécies em solução alcancem a superfície do eletrodo.

Superfícies de carbono, apresentam grupos óxidos funcionais tais como álcoois (fenóis), ácidos carboxílicos, cetonas (quinonas) e anidridos, resultantes da oxigenação de átomos de carbono do plano vertical, contendo ligações incompletas. Estas funções, cujas concentrações podem ser aumentadas através de reações de oxidação, são passíveis de derivatização. MILLER, KARIV, BEHLING e WATKINS[14] trataram os grupos carboxílicos, formados pela oxidação térmica de carbono vítreo, com $SOCl_2$ para formar cloretos de ácido facilmente derivatisáveis. Portanto a modificação de superfícies de carbono, via ligação covalente do modificador, tem sido em grande parte baseada na manipulação da reatividade destes grupos funcionais frente a reagentes como aminas, organosilanos e cloreto de tionila, entre outros.

Também tem sido explorada a possibilidade de modificar covalentemente superfícies de carbono livres de óxidos através de reações envolvendo os próprios átomos de carbono. Para gerar superfícies livres de óxidos são utilizadas as técnicas de pirólise a vácuo, abrasão mecânica sob atmosfera de nitrogênio e tratamentos envolvendo plasma de argônio[22].

Os eletrodos modificados via ligação covalente são mais estáveis em relação aos obtidos pelos demais métodos, entretanto são mais difíceis de preparar. Da mesma forma que a modificação por adsorção, esta metodologia também gera coberturas com no máximo uma monocamada imobilizada.

3.4.4 - Recobrimento com Membranas Poliméricas

Outra técnica bastante atrativa para a preparação de eletrodos modificados é o recobrimento com filmes poliméricos que devem ser condutores ou permeáveis ao eletrólito suporte e à espécie de interesse. Ao contrário da modificação por adsorção ou por formação de ligação covalente, a modificação com membranas poliméricas permite a imobilização de muitas monocamadas (1 a 20000) da espécie modificadora, o que resulta na ampliação da resposta eletroquímica. Dependendo da aplicação pode ser escolhido um polímero eletroativo (se o objetivo é a eletrocatálise), quimicamente ativo (propriedades ligantes ou de troca-iônica para pré-concentração), ou inerte (apenas exclusão de interferentes). Os filmes eletroativos subdividem-se em duas categorias principais, dependendo de como o centro redox é imobilizado: polímeros redox, se o centro redox é parte do esqueleto polimérico; e polímeros de troca iônica se o componente ativo é um contra-íon de um filme poliiônico como polivinilpiridina ou Nafion®.

A cobertura polimérica pode ser obtida a partir de soluções de polímeros pré-formados, ou através de polimerização *in situ* a partir de unidades monoméricas. Neste último caso, o recobrimento polimérico pode ser obtido *via* eletropolimerização ou por meio de métodos não-eletroquímicos como por exemplo: polimerização ativada por plasma, fotoinduzida por UV ou polimerização de organosilanos.

3.5 - Eletropolimerização

A eletropolimerização é uma rota simples e eficiente para a síntese de polímeros. O processo pode ser controlado utilizando-se condições eletroquímicas adequadas. O crescimento de polímeros pode ser iniciado pela aplicação de corrente ou potencial, que podem ser constantes ou transientes.

O crescimento galvanostático ocorre através da aplicação de corrente constante, sem a necessidade de se utilizar um eletrodo de referência, e permite um controle mais apurado da espessura do filme formado. A densidade de corrente aplicada e o potencial do eletrodo de trabalho influenciam na morfologia e na condutividade do filme. Utilizando-se uma célula convencional de três eletrodos é possível caracterizar o polímero através da cronopotenciometria monitorando o potencial em função do tempo. O potencial do eletrodo de trabalho atinge um valor necessário para iniciar a nucleação e, em seguida, estabiliza-se em um valor um pouco menor. Para polímeros muito condutores o potencial se mantém constante neste patamar durante todo o processo, mas para filmes menos condutores ele aumenta gradativamente indicando o aumento da resistência elétrica da superfície[37].

O método potenciostático envolve a aplicação de um potencial constante. A diferença entre o método galvanostático e o potenciostático é que no primeiro a velocidade de polimerização é constante mesmo que o potencial varie levemente enquanto que para o segundo a velocidade só é constante se o filme formado não alterar a condutividade da superfície[37].

A polimerização potenciodinâmica ocorre através da imposição de uma varredura de potencial, utilizando-se, normalmente, a voltametria cíclica. Pode-se obter informações da cinética e do mecanismo de formação do filme. O controle dos parâmetros da varredura como a velocidade, o número de ciclos e a faixa de potencial utilizada determinam as características morfológicas do filme formado.

3.6 - Microeletrodos

Desde os estudos pioneiros de Fleishmann e colaboradores no início da década de 70, a miniaturização de eletrodos vem despertando grande interesse possibilitando as pesquisas nas áreas da eletroanálise in vivo ou in natura ou em soluções sem eletrólito suporte, em voltametria de alta velocidade de varredura e em eletrólitos pouco condutores, entre outros[38, 39]. Existem muitos trabalhos sobre o desenvolvimento de microeletrodos com diâmetros de até menos de 1 μm, usados isoladamente ou em conjunto (arranjos). O grande interesse por este tipo de eletrodo é devido principalmente ao fato de apresentarem um comportamento eletroquímico peculiar, resultante de seu pequeno tamanho: pelo menos uma de suas dimensões na ordem de micrômetros (entre 0,8 e 50,0 μm)[38-41].

Entre as vantagens que advêm do uso de tais eletrodos, as mais significativas são: a baixa sensibilidade aos efeitos da resistência do meio (baixa queda ôhmica); a capacidade de atingirem rapidamente condições de estado estacionário, o que permite a imposição de varreduras de potencial rápidas; e, elevada relação corrente faradaica/corrente capacitiva[38-41].

A utilização de arranjos de microeletrodos propicia aumentos significativos de sensibilidade, visto que a relação corrente faradaica/corrente capacitiva é muito maior que em um eletrodo de tamanho convencional, cuja área seja igual à soma das áreas dos microeletrodos que formam o arranjo.

A literatura relata dois tipos de arranjos de microeletrodos. O primeiro consiste de um feixe de microeletrodos individualmente condutores (ex: fibra de carbono) selados em um material isolante (epoxi); o segundo tipo consiste de um eletrodo de tamanho convencional, recoberto com um material isolante que possui falhas microscópicas (inerentes ao material ou deliberadamente provocadas) através das quais, espécies carregadas podem se difundir para a superfície do eletrodo[32]. Diversos trabalhos descrevem processos de construção e aplicação de microeletrodos e arranjos de microeletrodos[39,41-44]. Alguns trabalhos apresentam a utilização de microeletrodos modificados com polímeros condutores para melhorar a performance dos mesmos. A modificação também pode ser feita por deposição a partir de solução do polímero pré-formado ou pela eletropolimerização do modificador[41,43]. BARISCI, MURRAY, SMALL e WALLACE[45]

utilizaram microeletrodos recobertos com filmes de polipolipirrol para determinar Al^{3+} em concentrações da ordem de partes por bilhão (ppb), empregando técnicas de análise por injeção em fluxo. AKHTAR, TOO e WALLACE[46] publicaram um trabalho apresentando os resultados da utilização de microeletrodos modificados com polímeros condutores incorporando uma série de contra-íons para determinar aminoácidos empregando também análise por injeção em fluxo.

A tabela 3.6.1 apresenta uma série de determinações realizadas utilizando-se eletrodos quimicamente modificados.

Tabela 3.6.1 - EQMs utilizados para determinar voltametricamente vários analitos.

Eletrodo Base	Método de Modificação	Espécie Determinada	Limite de Detecção	Referência (ano)
Platina	adsorção de iodeto	catecolaminas	---	16 (1976)
pasta de carbono	amidização do grafite com dietilenotriamina	Ag (I)	$1x10^{-11}$ M	17 (1978)
Platina	adsorção de alilamina	ferroceno carboxialdeído	10^{-7} M	47 (1980)
Platina	eletrodeposição de vinilpiridina/vinilferroceno	Fe (II)	10^{-7} M	48 (1985)
Platina	Eletrodeposição de polipirrol	Hg (II)	200 ppb	49 (1988)
carbono vítreo	Adsorção de poli-4-vinilpiridina	Cu (II)	10^{-7} M	50 (1990)
pasta de carbono	adição de di-8-quinolil dissulfeto	Cu (II)	$3x10^{-9}$ M	5 (1991)

pasta de carbono	adição de resina amberlite IRC 718®	Cd (II)	5 ppb	51 (1991)
carbono vítreo	adsorção de poly-4-vinilpiridina	Au (III)	1 ppm	52 (1991)
carbono vítreo	adsorção de polivinilpiridina e incorporação de ferrocianeto	Ag (I)	$6x10^{-10}$ M	53 (1992)
pasta de carbono	adição de sílica modificada 3-(2-tiobenzimidazolil)propil	Hg (II)	13 ppb	54 (1993)
carbono vítreo	adsorção de polivinilpiridina e eletrodeposição de ouro	Hg (II)	0,1 ppb	55 (1995)
carbono vítreo	adsorção de polivinilpiridina e eletrodeposição de mercúrio	Pb (II)	0,3 ppb	56 (1996)
carbono vítreo	silanização da superfície com 2-mercaptobenzimidazol	Hg (II)	100 ppb	57 (1996)
pasta de carbono	Adsorção de 1,2-bismetil(2-aminociclopenteno-carboditioato)etano	Cu (II)	$1,4x10^{-6}$ M	58 (1996)
pasta de carbono	adição de zeolita BDH®	Cu (II)	74 ppb	59 (1997)
carbono vítreo	Eletropolimerização de 2-mercaptobenzimidazol e 2-mercaptobenzotiazol	Hg (II)	80 ppb	60 (1997)

pasta de carbono	Adição de 8-mercaptoquinolinol e dimetisulfoxido	W (VI)	$5x10^{-4}$ M	6 (1997)
pasta de carbono	adição de $HClO_4$	Pb (II)	10^{-9} M	61 (1997)
pasta de carbono	adição de ácido N-fenilcinamohidroxâmico	Cu (II)	$5x10^{-10}$ M	62 (1998)
carbono vítreo	adsorção de Chitosan®	Au (III), Ag (I) Pt (IV), Pd (II)	0,7 ppm	63 (1998)
carbono vítreo	adsorção de PVC/polianilina contendo dimetil glioxima	Ni (II)	18 ppb	64 (1999)
carbono vítreo	eletropolimerização de 8-mercaptoquinolinol	Ag (I)	$2,7x10^{-11}$ M	7 (1999)

Capítulo 4

Material e Métodos

O trabalho realizado dividiu-se em duas etapas, a modificação dos eletrodos através da eletropolimerização de monômeros orgânicos e a avaliação da capacidade destes eletrodos modificados para a acumulação dos íons metálicos Pb^{2+} estudados.

4.1 - Materiais e Reagentes

Como agentes modificadores foram utilizados os compostos orgânicos 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (Aldrich) e 8-quinolinatiol (Aldrich). Para a preparação das soluções dos modificadores foi utilizada uma mistura de N,N'-dimetilformamida (DMF) e H_2SO_4 0,05 M na proporção de 3/2 (v/v). Foram utilizados como substratos para a ancoragem dos filmes poliméricos dos modificadores, cilindros de carbono vítreo monolítico (CVM) e microeletrodos, construídos com fibra de carbono de 8 μm de diâmetro (cedidos pelo Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo). Placas de carbono vítreo monolítico também foram utilizadas como eletrodos para a preparação de material para microscopia eletrônica de varredura (MEV). No pré-tratamento do carbono vítreo monolítico foi utilizada água destilada, solução de HNO_3 1 M e etanol absoluto. Nas etapas de acumulação e medida dos íons estudados foram utilizadas soluções de NaOH 0,1 M para o ajuste de pH, KCl 0,1 M e HCl 0,1 M. As soluções dos íons metálicos estudados foram preparadas a partir da dissolução de $Pb(NO_3)_2$, $Cd(NO_3)_2$, e $CuNO_3$ em água destilada. Todos os reagentes foram utilizados sem nenhuma etapa prévia de purificação.

4.2 – Equipamentos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados em um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 20 da EcoChemie. No processo foi utilizada uma célula eletroquímica convencional com um sistema de três eletrodos. Foi utilizado um eletrodo de calomelano saturado como eletrodo de referência, um eletrodo auxiliar de platina e os eletrodos de carbono vítreo monolítico ou microeletrodos de fibra de carbono como eletrodos de trabalho. Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizados em um microscópio eletrônico JXA-840A (JEOL).

4.3 - Modificação Eletroquímica do Carbono Vítreo Monolítico (CVM)

4.3.1 - Configuração dos Eletrodos Utilizados

Foram utilizados três tipos de eletrodos de trabalho construídos conforme demonstrado na figura 4.1.

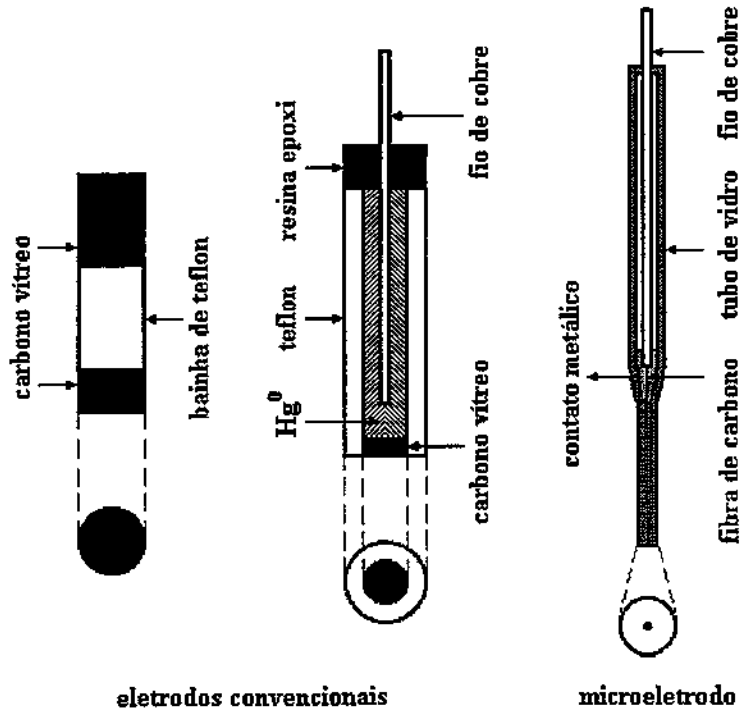


Figura 4.1 - Eletrodos convencionais de carbono vítreo e microeletrodo de fibra de carbono utilizados como eletrodos de trabalho.

4.3.1 - Pré-tratamento da Superfície a ser Modificada

O pré-tratamento da superfície do CVM foi feito com um polimento mecânico com alumina (granulação de 1; 0,3 e 0,04 μm), seguido por ultra-som em HNO_3 1 M, água destilada e etanol absoluto, por 10 minutos, finalizando com um polimento eletroquímico, submetendo o eletrodo à uma varredura cíclica de potencial entre - 0,8 V e + 0,6 V, em solução de HNO_3 1 M, num total de 3 ciclos com uma velocidade de varredura de 50 mV/s.

4.3.2 - Modificação por Eletro-imobilização

A modificação dos eletrodos foi realizada utilizando-se o sistema de três eletrodos descrito anteriormente imersos em solução de DMF/H_2SO_4 0,05 M (3/2 v/v) contendo o monômero 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol ou o 8-quiniolinatiol. O monômero foi eletropolimerizado potenciodinamicamente, pela imposição de varredura cíclica de potencial entre 0 V e +1,5 V fixando-se na superfície do carbono vítreo ou das fibras de carbono na forma de filme polimérico. Foi estudada a influência das variações de concentração do monômero na solução de trabalho, da velocidade de varredura de potencial e do número de ciclos de varredura sobre a capacidade dos eletrodos complexarem os íons metálicos em solução.

4.4 - Estudo dos Parâmetros de Funcionalização sobre a Resposta Voltamétrica para Pb^{2+}

Utilizando-se a metodologia de eletropolimerização descrita, foram preparados eletrodos modificados com poli-8-quinolinatiol em soluções 1, e 10 mM do monômero, utilizando-se 1 e 10 ciclos de varredura de potencial, à velocidades de varredura de 10 e 50 mV/s^{-1} entre 0 V e +1,50 V. Todos os eletrodos foram utilizados na acumulação química de Pb^{2+} de acordo com o método descrito e na seqüência foram registrados os voltamogramas de redissolução dos íons acumulados.

4.5 - Avaliação do Comportamento dos Eletrodos

A potencialidade analítica dos eletrodos foi avaliada utilizando-se um esquema de pré-concentração da espécie de interesse, mudança do eletrodo de meio eletrolítico, medida eletroquímica com o registro do voltamograma e regeneração da superfície do eletrodo.

4.5.1 - Pré-concentração

Na etapa de pré-concentração os eletrodos foram imersos por um período determinado em 25,0 ml de soluções de concentrações conhecidas dos íons metálicos estudados. O pH da solução de acumulação foi ajustado por meio da adição de solução de NaOH 0,1 M. A solução foi mantida sob agitação constante durante todo o período de acumulação.

4.5.2 - Medida Eletroquímica (registro do voltamograma)

Em seguida, após lavagem com água destilada, o eletrodo foi transferido para a célula eletrolítica contendo 30,0 ml de solução de HCl 0,1 M, sendo então aplicado um potencial de deposição de -1,00 V durante 20s, responsável pela redução dos íons acumulados pelo eletrodo, iniciando-se na sequência a varredura de potencial na faixa de -0,80 V a -0,20 V, com velocidade de varredura de 10 mV/s^{-1}, no modo pulso diferencial (ΔE = 50 mV). O voltamograma foi registrado para a análise posterior dos resultados.

4.6 - Limpeza-regeneração

Após a medida voltamétrica o eletrodo foi submetido a 2 varreduras de potencial no modo pulso diferencial (ΔE = 50 mV), entre -0,80 V e -0,20 V com velocidades de varredura de 10mV/s em KCl 0,1 M e duas em HCl 0,1 M nas mesmas condições.

Capítulo 5

Resultados e Discussões

A utilização de eletrodos quimicamente modificados na análise qualitativa e quantitativa de espécies em solução tem por objetivo viabilizar a identificação ou a quantificação de espécies orgânicas ou inorgânicas em matrizes complexas sem que os demais constituintes da amostra prejudiquem a resposta analítica da espécie de interesse. O agente modificador escolhido deve apresentar afinidade pela espécie que se deseja determinar.

5.1 - Modificação com 2,5-Dimercapto-1,3,4- Tiadiazol

O primeiro modificador estudado neste trabalho foi o 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol. O DMT já foi utilizado em trabalhos anteriores para complexar íons Pb^{2+}, Cd^{2+} e Zn^{2+} [3,4] e apresenta em sua estrutura átomos de nitrogênio e enxofre capazes de coordenarem-se com íons metálicos.

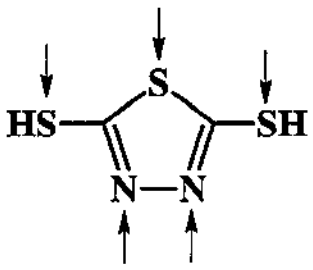


Figura 5.1.1 - Estrutura química do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, apresentando seus possíveis pontos de coordenação com íons metálicos.

A imobilização do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sobre a superfície de eletrodos de carbono vítreo monolítico foi efetuada através da eletropolimerização do monômero em solução de dimetilformamida e H_2SO_4 0,05 M como eletrólito de suporte. O voltamograma cíclico da eletropolimerização é mostrado na figura 5.1.2.

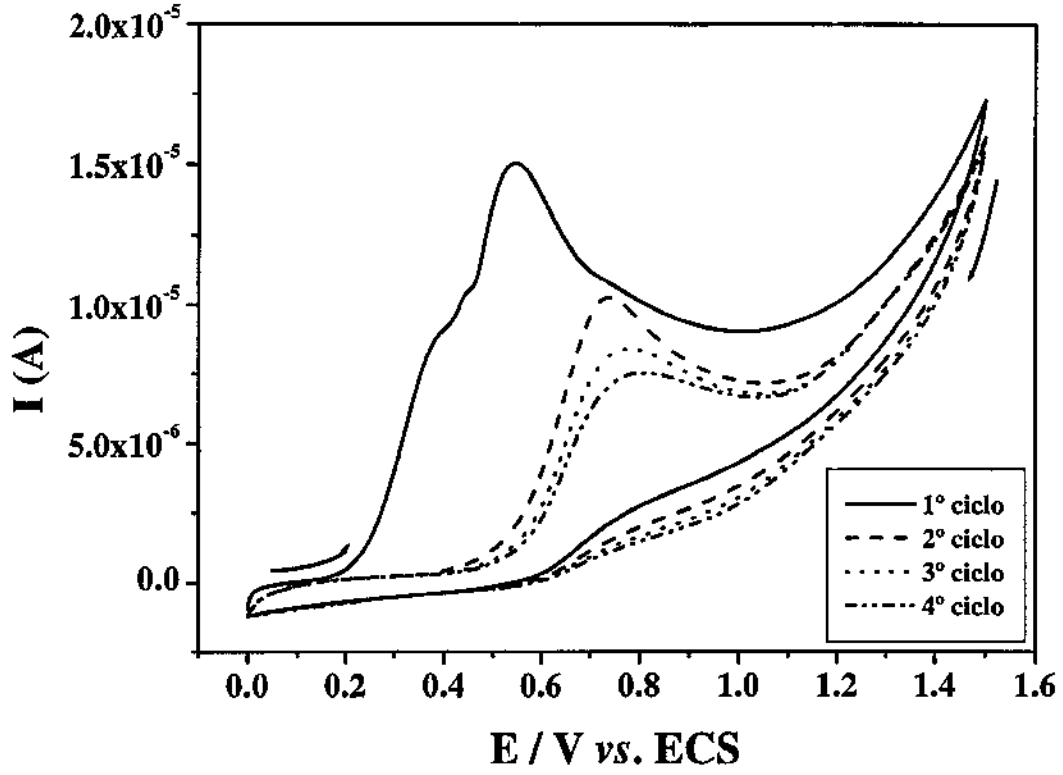


Figura 5.1.2 - Voltamogramas de varredura cíclica para a eletropolimerização de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol 1 mM em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60/40, v/v) sobre um eletrodo de carbono vítreo monolítico. Velocidade de varredura: 25 $mV.s^{-1}$, faixa de potencial entre 0 V e +1,50 V.

Nos estudos de modificação dos eletrodos, a faixa de potenciais utilizada foi de 0 V a 1,50 V. No voltamograma observa-se que a polimerização provavelmente acontece em mais de uma etapa apresentando picos de oxidação entre 0,38 V e 0,57 V no primeiro ciclo de varredura. Nos ciclos seguintes, o potencial de oxidação é deslocado para um valor de 0,74 V. No momento que o eletrodo é imerso na solução de polimerização uma determinada quantidade das espécies presentes no meio fica adsorvida em sua superfície. No primeiro ciclo de varredura estas espécies são as primeiras a sofrerem oxidação e por estarem adsorvidas apresentam uma energia de

ativação menor do que a das espécies em solução por isto seu potencial de oxidação é menor. Nos demais ciclos as espécies oxidadas difundem do seio da solução para a superfície do eletrodo e o potencial de oxidação permanece praticamente o mesmo. Também, pode-se observar que cada novo ciclo de varredura a corrente de oxidação diminui. Isto acontece porque o polímero formado é menos condutor que o carbono vítreo e diminui a condutividade da superfície do eletrodo. Desta forma, nos ciclos seguintes, a quantidade de material oxidado é menor a cada ciclo acarretando na diminuição da corrente relacionada ao processo.

A fixação do polímero sobre o carbono vítreo foi confirmada pelas de imagens da superfície dos eletrodos modificados, demonstradas na figura 5.1.3, obtidas utilizando-se microscopia eletrônica de varredura.

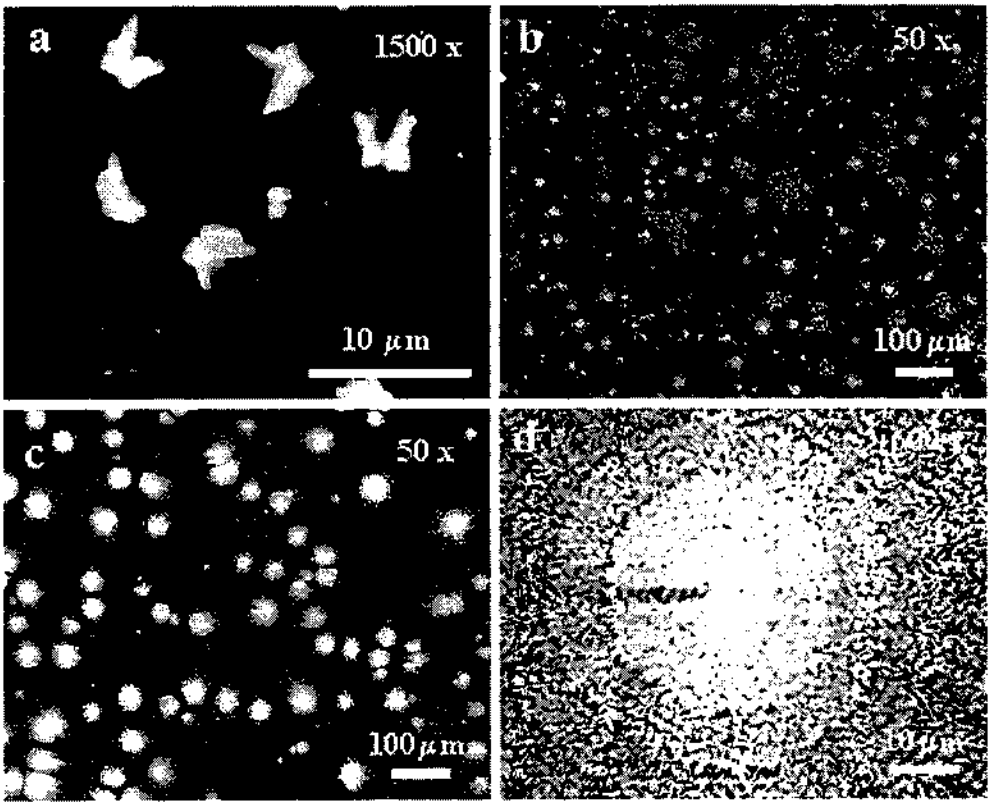


Figura 5.1.3 - Micrografias da superfície de carbono vítreo modificado com poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol eletropolimerizado a partir de solução (a)1 mM, (b) 5 mM, (c) e (d) 10 mM do monômero em DMF/$H2SO_4$ 0,05 M (60:40 v/v). Velocidade de varredura 25 $mV.s^{-1}$, 8 ciclos.

Nas imagens pode-se observar que a mudança dos parâmetros de funcionalização altera as características do polímero formado. Estes resultados estão em concordância com os resultados obtidos anteriormente em estudos de eletropolimerização de mercaptanas para a construção de eletrodos modificados[60].

Para avaliar a capacidade de acumulação dos eletrodos modificados, os mesmos foram imersos em solução contendo íons Pb^{2+} durante 5 minutos e, em seguida, transferidos para uma solução de medida contendo apenas o eletrólito suporte, HCl 0,1 M. Foi aplicado um potencial de –0,80 V durante 20 segundos e o voltamograma de redissolução anódica obtido demonstrou que os íons haviam sido pré-concentrados pelo eletrodo, como mostra a figura 5.1.4.

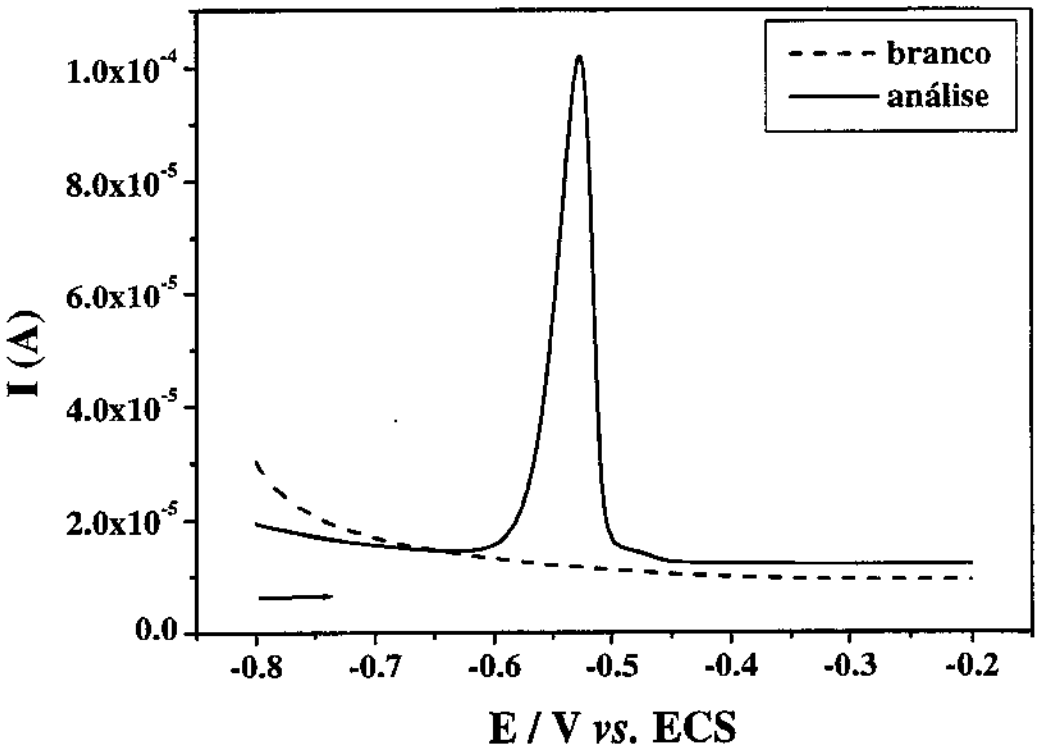


Figura 5.1.4 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1 M utilizando-se os eletrodos modificados com 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol após um período de pré-concentração de 5 minutos em Pb^{2+} 1 x 10^{-6} M (pH 9,0 ajustado com NaOH 0,1 M) e em solução de branco isenta de íons Pb^{2+}. Velocidade de varredura: 10 $mV.s^{-1}$; amplitude do pulso: 50 mV.

O potencial aplicado após a transferência do eletrodo para a solução de medida provoca a redução dos íons metálicos complexados durante a etapa de acumulação. No voltamograma, que é resultado da varredura de potencial no sentido positivo, pode ser observado o pico de redissolução resultante da oxidação do chumbo metálico formado na superfície do eletrodo, em um potencial de –0,53 V. A curva obtida após a imersão do eletrodo numa solução isenta de íons Pb^{2+} não apresenta nenhum sinal voltamétrico nesta região de potencial demonstrando que o sinal está relacionado à presença dos íons na solução e conseqüentemente na superfície do eletrodo. A capacidade do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol complexar íons Pb^{2+} já havia sido verificada em estudos anteriores[4]. Desta forma, a resposta voltamétrica do eletrodo modificado para íons Pb^{2+} foi atribuída, até este ponto do trabalho, à presença do filme de poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

Na seqüência, foi iniciada a avaliação da capacidade do eletrodo modificado acumular o analito em função dos parâmetros utilizados para a imobilização do filme polimérico e das condições da solução de acumulação. Porém, nos ensaios realizados para determinar a reprodutibilidade do eletrodo observou-se que o sinal voltamétrico da oxidação do chumbo acumulado era maior na primeira medida realizada com o eletrodo. Nas medidas seguintes, para a mesma concentração de íons na solução de acumulação, o sinal obtido na etapa de medida era menor e mais reprodutivo para cada novo ciclo de acumulação/medida voltamétrica/regeneração da superfície.

Foram, então, realizados alguns ensaios com os eletrodos modificados para determinar o motivo desta diminuição do sinal. Utilizando-se o eletrodo imediatamente após a funcionalização numa varredura de potencial entre –0,80 V e –0,20 V sem submetê-lo a etapa prévia de acumulação e a aplicação do potencial de redução de –0,80 V, pode-se observar que o voltamograma obtido difere dos voltamogramas das varreduras seguintes utilizando-se o mesmo eletrodo.

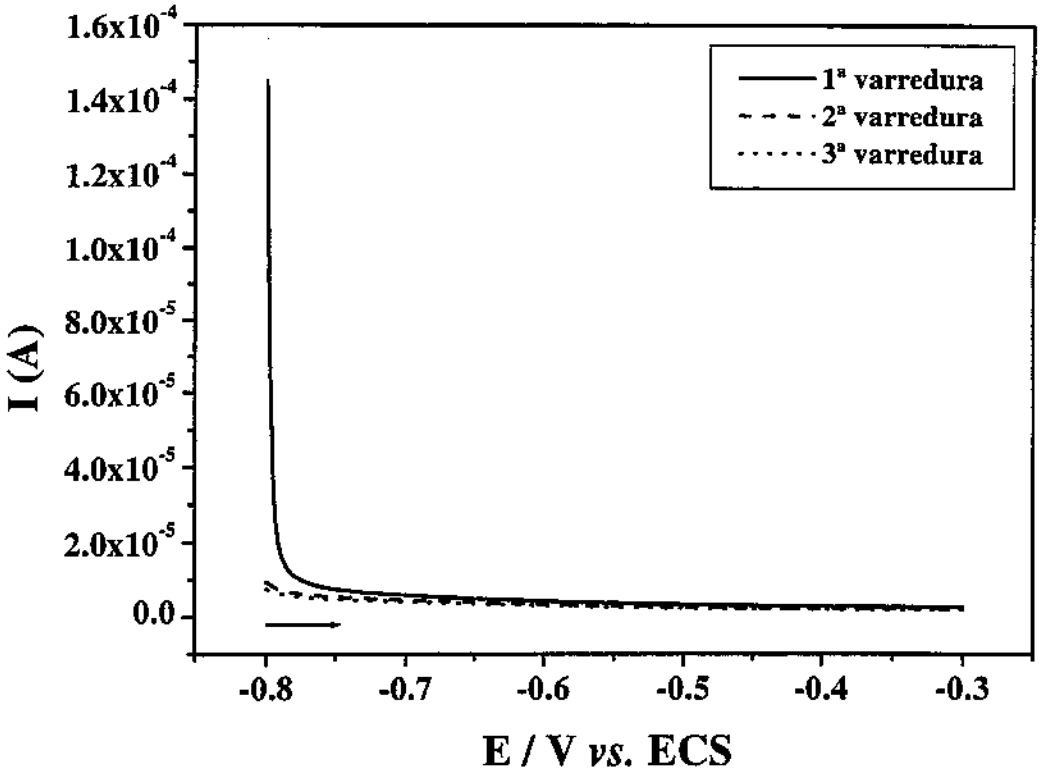


Figura 5.1.5 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1 M utilizando-se eletrodos de carbono vítreo monolítico funcionalizados com poli-2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol. Velocidade de varredura: 10 $mV.s^{-1}$; amplitude do pulso: 50 mV.

A queda brusca de corrente observada no início do primeiro voltamograma não se repete nos voltamogramas seguintes demonstrando que o eletrodo sofre alguma alteração logo na primeira varredura. Desta forma, a diminuição do sinal obtido para os íons Pb^{2+} poderia estar vinculada a um processo de degeneração da superfície modificada do eletrodo. O potencial utilizado para a varredura de funcionalização do eletrodo foi estendido para uma faixa de –1,5 V e +1,5 V. Os voltamogramas cíclicos obtidos são apresentados na figura 5.1.6.

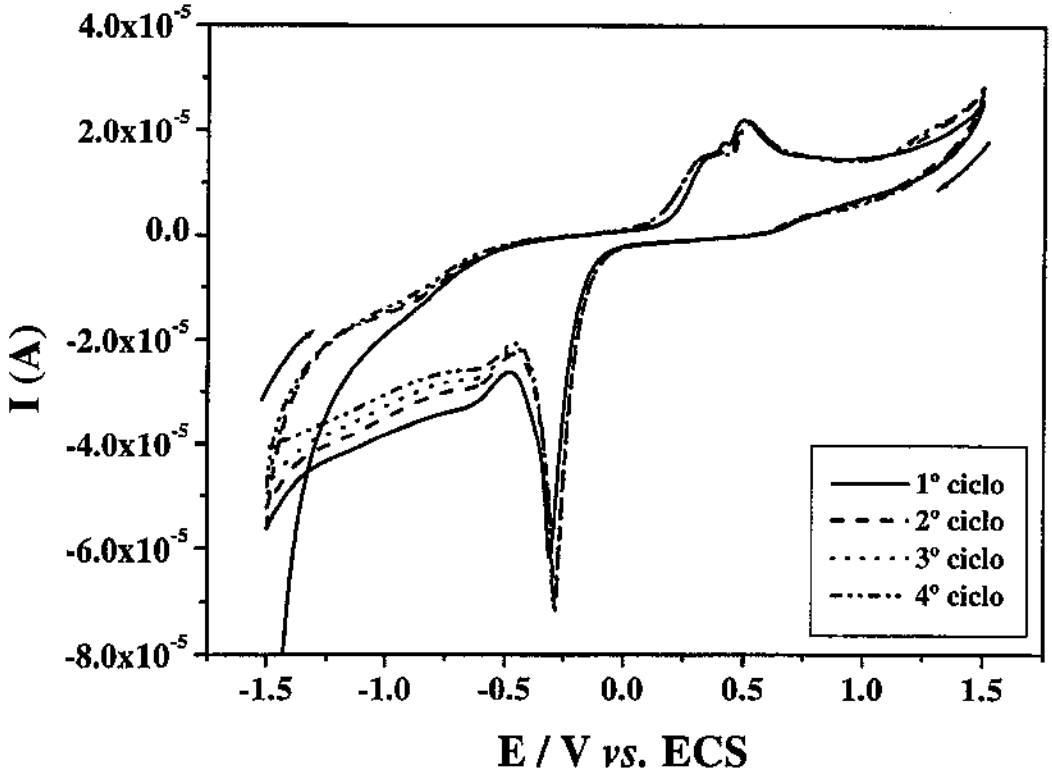


Figura 5.1.6 - Voltamogramas de varredura cíclica para a eletropolimerização de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, em solução 1 mM em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60/40, v/v), sobre o eletrodo de carbono vítreo monolítico. Velocidade de varredura: 25 $mV.s^{-1}$.

Iniciando-se a varredura de potencial em –1,50 V, no sentido anódico observa-se os picos de oxidação do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol entre 0,38 V e 0,57 V. No sentido catódico da varredura observa-se um processo de redução com um potencial de redução de –0,26 V. A cada ciclo o voltamograma se repete sem que haja variações significativas nas correntes de oxidação e redução.

De acordo com estudos anteriores realizados por NAOI, OYAMA, SOTOMURA, UEMACHI e TAKEYAMA[65] a polimerização do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol é reversível. Estes autores sugerem que a reação de polimerização e redução segue o mecanismo apresentado na figura 5.1.7.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

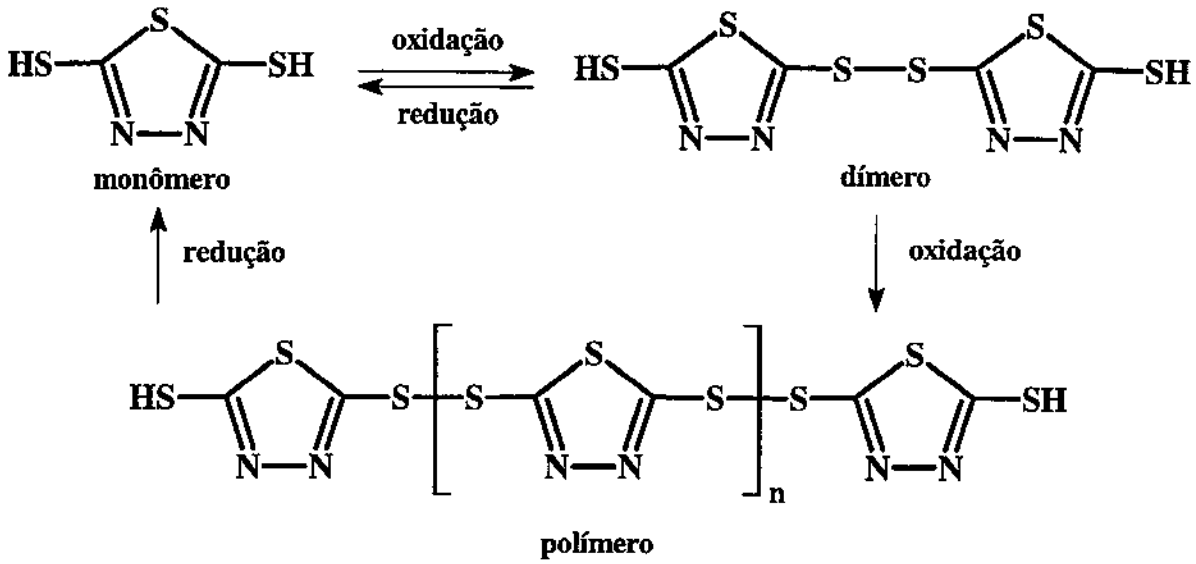


Figura 5.1.7 - Mecanismo proposto para a eletropolimerização de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol sobre eletrodo de carbono vítreo monolítico[65].

Desta forma, os picos observados a 0,38 V e 0,57 V no voltamograma da figura 5.1.6 correspondem à formação do dímero e do polímero, respectivamente, enquanto o pico observado à –0,26 V corresponde à redução do polímero formado. Desta forma, torna-se inviável a utilização do eletrodo em processo nos quais sejam aplicadas diferenças de potencial menores que –0,05 V, potencial no qual se inicia a redução do filme do agente modificador.

Dentro da faixa de potencial utilizada para a redissolução dos íons Pb^{2+} pré-concentrados, que varia de –0,8 V à –0,3 V, o polímero é reduzido e aparentemente é removido da superfície do eletrodo. Assim, observa-se a diminuição do sinal para Pb^{2+} a cada nova etapa de acumulação e medida. Porém, o sinal não desaparece, apenas diminui e atinge um patamar de estabilidade.

Com base no comportamento apresentado, foram realizados ensaios de acumulação e medida dos íons Pb^{2+} com eletrodos de carbono vítreo polidos, sem nenhum tipo de modificação. Os resultados obtidos são apresentados na figura 5.1.8.

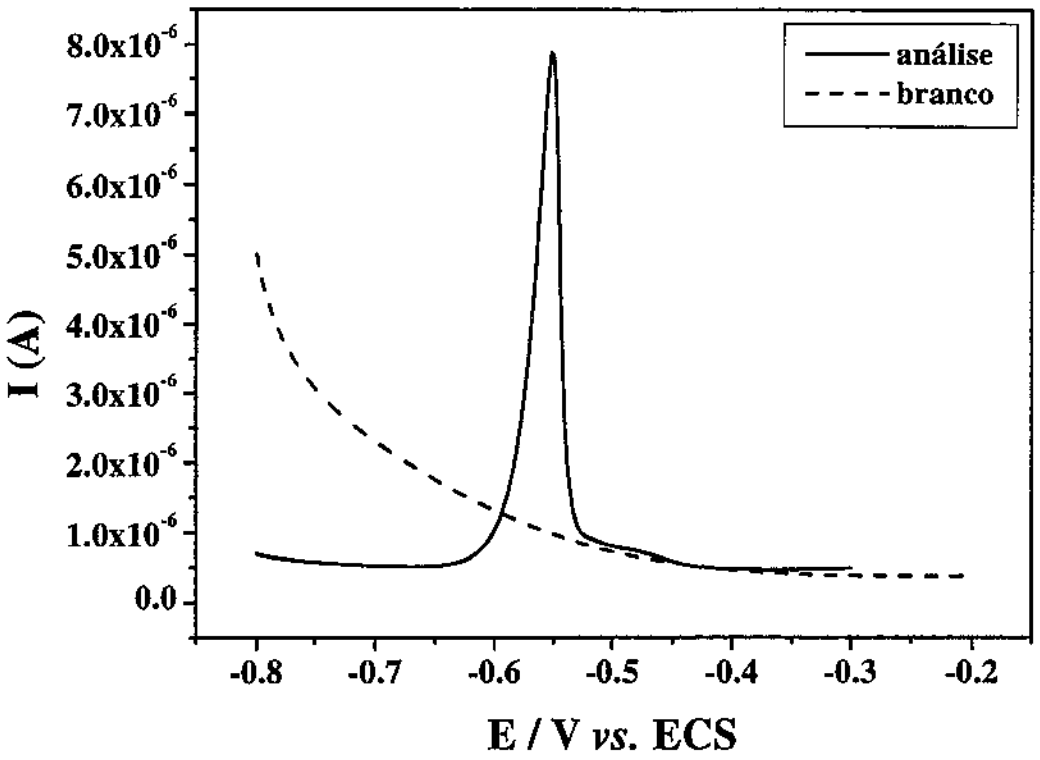


Figura 5.1.8 - Voltamograma de pulso diferencial obtido em HCl 0,1 M utilizando-se eletrodos de carbono vítreo monolítico antes da acumulação (branco) e após um período de pré-concentração de 5 minutos em Pb^{2+} 2 x 10^{-6} M (pH 9,0 ajustado com NaOH). Velocidade de varredura:
10 $mV.s^{-1}$, amplitude do pulso: 50 mV.

A varredura no eletrólito suporte antes da acumulação demonstra que não ocorre nenhum processo eletroquímico na superfície do eletrodo. O voltamograma obtido após a imersão do eletrodo de carbono vítreo monolítico em solução de íons Pb^{2+} apresenta um pico resultante do processo de oxidação do chumbo metálico formado na superfície do eletrodo a partir dos íons acumulados. Como pode ser visto, o carbono vítreo apresenta capacidade de pré-concentrar íons metálicos sem a necessidade de modificação prévia de sua superfície. Isto acontece provavelmente devido à presença de grupos funcionais OH, COH e COOH na superfície do carbono. Mesmo sem a existência de um agente modificador o eletrodo mantém as propriedades acumulativas para o chumbo (II).

Assim, concluímos que a modificação do carbono vítreo monolítico com 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol não é adequada para a determinação de íons metálicos que apresentem um potencial de redução menor que –0,05 V. O potencial de redução destes íons é mais negativo do que o potencial de redução do polímero e, desta forma, o filme polimérico é reduzido e o monômero migra para a solução durante as etapas de medida e regeneração.

Por estes motivos encerramos os estudos envolvendo o 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol. Mas constatamos que o próprio carbono vítreo monolítico é capaz de pré-concentrar os íons Pb^{2+}, característica que possibilita a sua utilização sem modificação prévia. Não encontramos trabalhos anteriores que explorassem esta propriedade do carbono vítreo para fins analíticos. BENNOUNA e colaboradores[61] publicaram um trabalho descrevendo a utilização de um eletrodo de pasta de carbono, preparado com solução de $HClO_4$, na determinação de íons Pb^{2+}, porém, atribuíram a capacidade de pré-concentração do eletrodo a um processo de troca iônica entre prótons do ácido e os íons metálicos da solução de acumulação. Assim, na seqüência do trabalho foram estudadas as propriedades complexantes do eletrodo de carbono vítreo monolítico modificado com poli-8-quinolinatiol comparando-as em alguns momentos com os resultados obtidos utilizando-se eletrodos de carbono vítreo monolítico sem modificação.

5.2 - Modificação com 8-Quinolinatiol

As propriedades complexantes do 8-quinolinatiol já foram estudadas anteriormente para a preparação de eletrodos modificados. SUGAWARA, TANAKA e TAGA[5] utilizaram eletrodos de pasta de carbono modificados com 8-quinolinatiol para a complexação e determinação de cobre (II) em rochas. SHUMILOVA, TRUBACHEV e KURBATOV[6] estudaram a complexação e determinação de tungstênio (VI) em ligas metálicas, novamente utilizando um eletrodo de pasta de carbono. GUO e KHOO[7] utilizaram um eletrodo de carbono vítreo monolítico modificado para a determinação de Ag (I). Os autores propuseram uma possível eletropolimerização do 8-quinolinatiol. O eletrodo foi utilizado para acumulação em circuito aberto e posterior determinação dos íons por redissolução anódica. A estrutura química do 8-quinolinatiol é apresentada na figura 5.2.1.

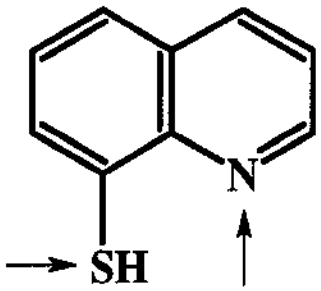


Figura 5.2.1 - Estrutura química do 8-quinolinatiol, apresentando seus possíveis pontos de coordenação com íons metálicos.

Para a modificação do eletrodo o 8-quinolinatiol foi eletropolimerizado sobre a superfície de carbono vítreo monolítico. Os voltamogramas cíclicos da eletropolimerização são mostrados nas figuras 5.2.2, 5.2.3 e 5.2.4.

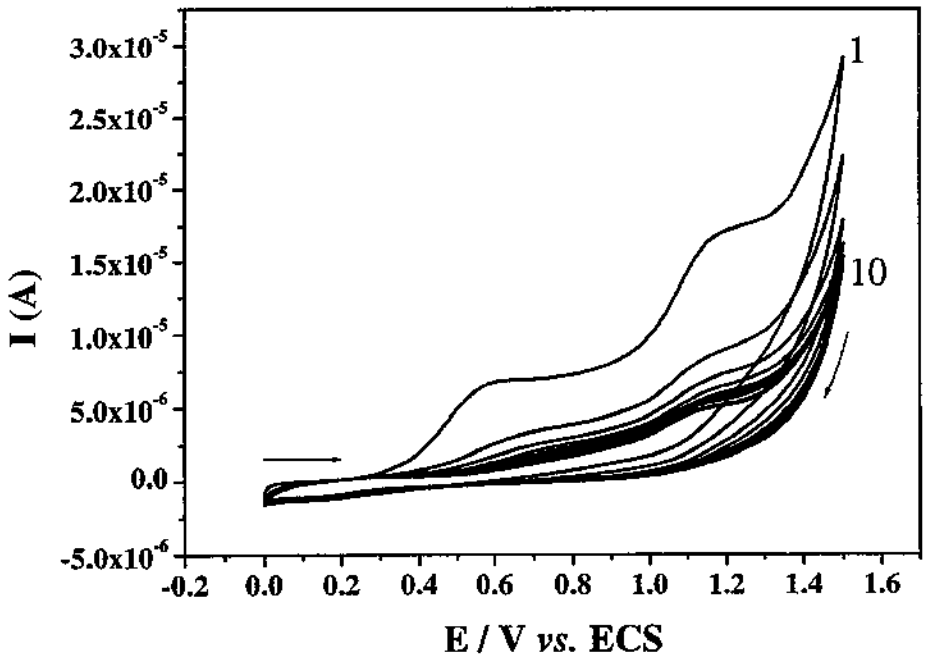


Figura 5.2.2 - Voltamogramas de varredura cíclica da eletropolimerização de 8-quinolinatiol 1 mM em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60/40, v/v). Velocidade de varredura: 10 $mV.s^{-1}$.

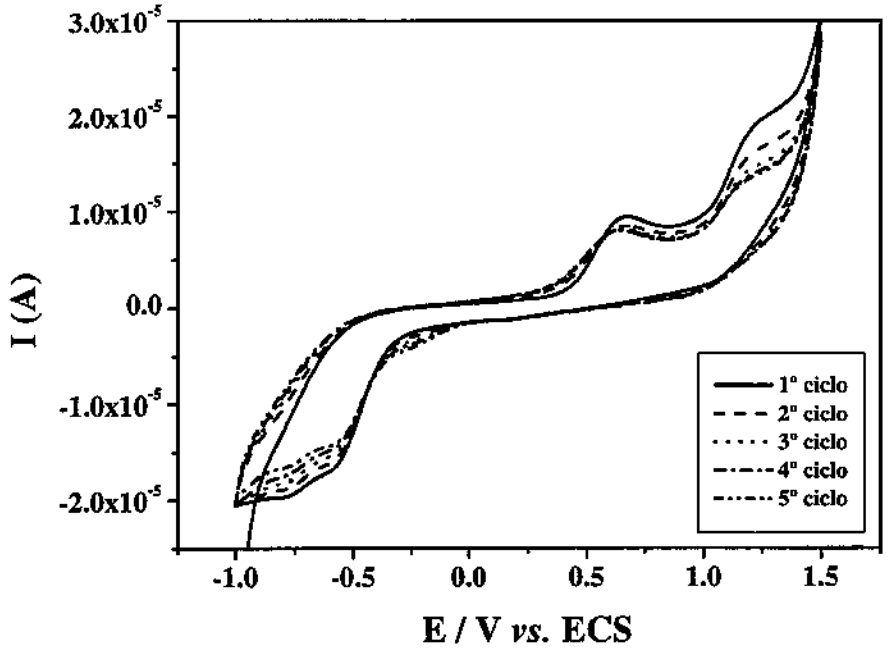


Figura 5.2.3 – Voltamogramas de varredura cíclica da eletropolimerização de 8-quinolinatiol 1 mM em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60:40 v/v). Velocidade de varredura de 25 $mV.s^{-1}$.

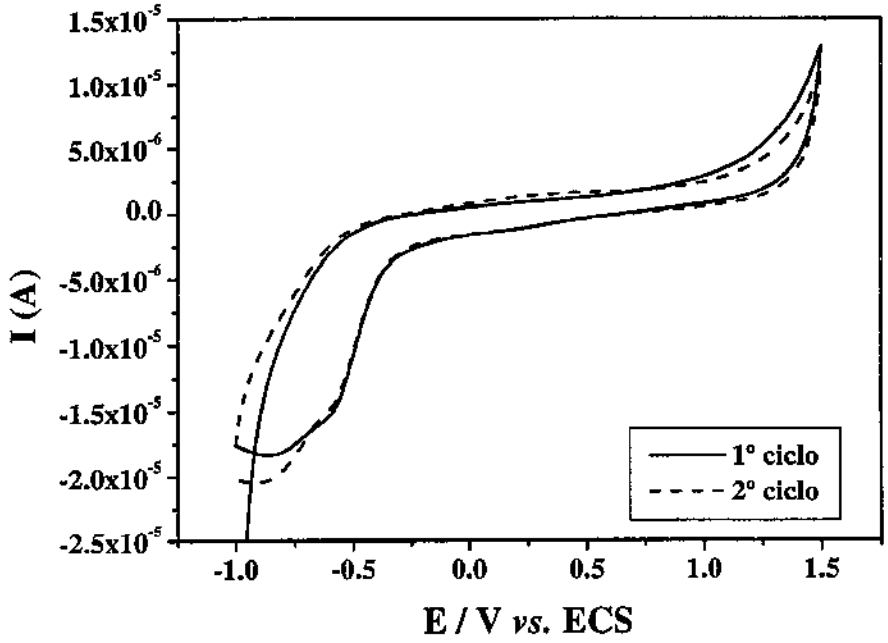


Figura 5.2.4 – Voltamogramas de varredura cíclica do eletrodo de carbono vítreo monolítico em DMF/H_2SO_4 0,05M (60:40 v/v). Velocidade de varredura de 25 $mV.s^{-1}$.

No voltamograma de eletropolimerização, no sentido anódico da varredura são observados os picos de oxidação do monômero e do polímero, em 0,60 V e 1,10 V respectivamente. Este voltamograma é muito semelhante ao obtido com outros sulfetos orgânicos já estudados[60]. Estendendo-se a faixa catódica até –1.0 V (Fig. 5.2.3) não são observados picos de redução relativos à reação de despolimerização. No voltamograma do eletrodo de carbono vítreo no eletrólito puro (Fig. 5.2.4) não há picos de oxidação, e é verificada a presença do mesmo pico de redução observado na eletropolimerização com faixa catódica estendida. Isto confirma que este pico não é devido a nenhum processo de redução associado ao QNT ou ao seu polímero. Além disso, fica evidente que na presença do 8-quinolinatiol o agente modificador participa de uma reação na superfície do eletrodo. Assim, ao contrário do que acontece com o 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, a oxidação do 8-quinolinatiol não é reversível na faixa de potencial utilizada, de –1,00 V a 1,50 V.

Considerando-se as estruturas poliméricas derivadas da eletropolimerização de outros sulfetos aromáticos, nas quais a estrutura básica da unidade monomérica é mantida no polímero[66,67], podemos sugerir que o depósito obtido a partir de QNT apresenta a estrutura ilustrada na Figura 5.2.5.

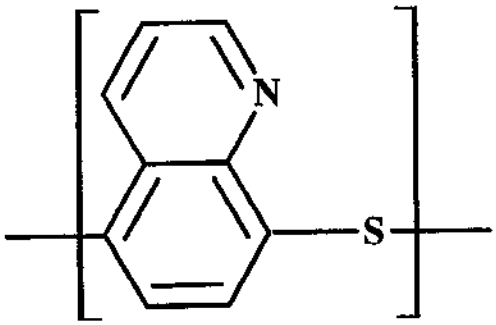


Figura 5.2.5 – Possível estrutura do poli-8-quinolinatiol formado à superfície dos eletrodos.

As imagens obtidas através de microscopia eletrônica de varredura demonstram a superfície do carbono vítreo monolítico antes e após a modificação com o filme polimérico (figura 5.2.6).

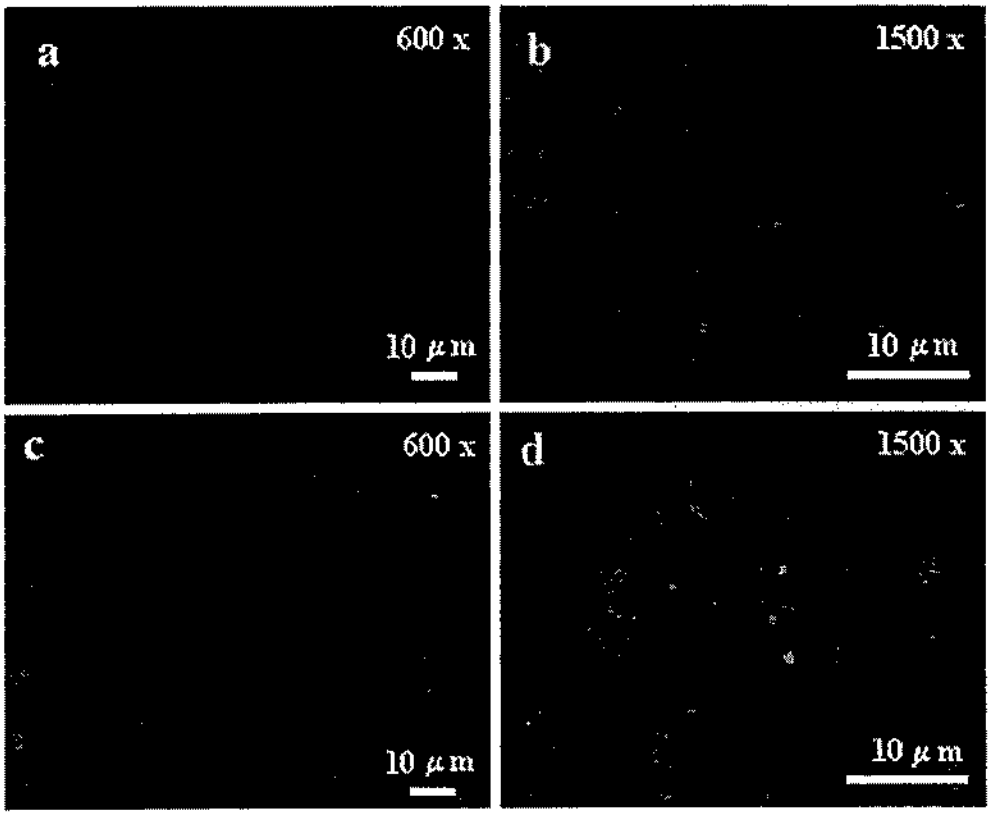
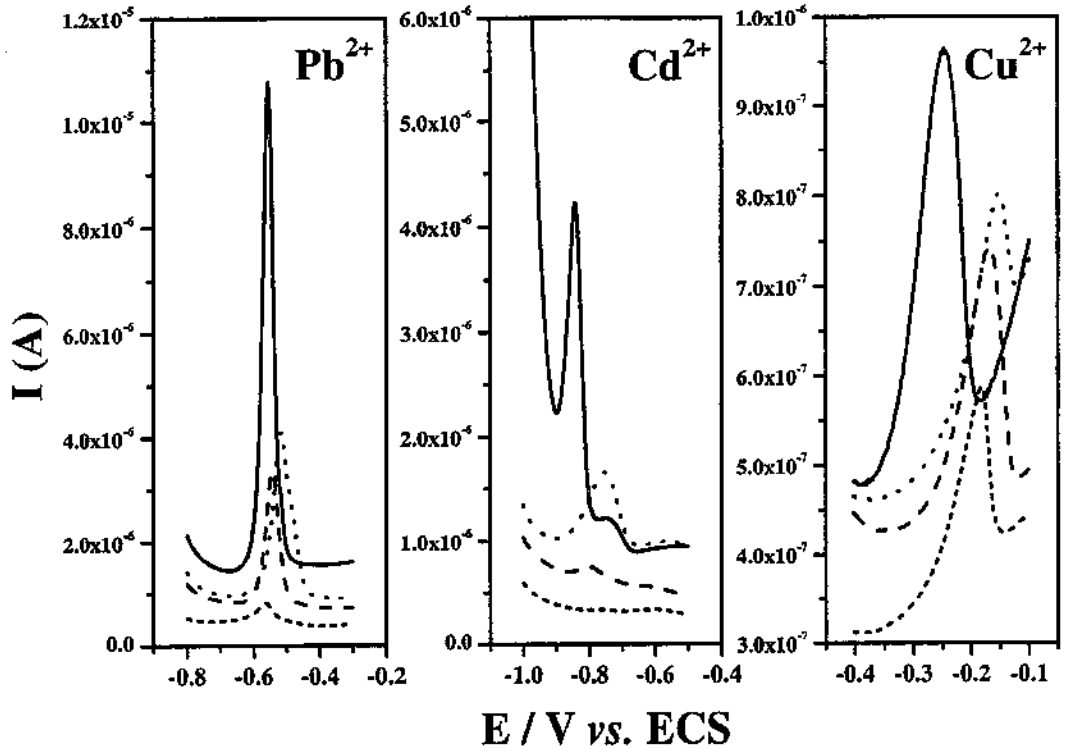


Figura 5.2.6 - Micrografias da superfície de (a) carbono vítreo monolítico polido e modificado com poli-8-quinolinatiol eletropolimerizado a partir de solução 1 mM do monômero em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60:40 v/v), (b) 1 ciclo, (c) e (d) 8 ciclos de varredura.

A fotomicrografia do carbono vítreo polido demonstra que antes da funcionalização não existe qualquer espécie aderida à superfície eletrodo. Após a funcionalização pode-se observar a presença de algumas "escamas" resultantes da fixação do filme polimérico formado.

Depois de verificar-se que o polímero formado não sofre nenhuma degradação na faixa de potencial que vai de –1,00 V a +1,50 V, foi realizado um estudo da capacidade de acumulação de íons Pb^{2+}, Cd^{2+} e Cu^{2+} em função dos parâmetros utilizados na funcionalização dos eletrodos. A medida voltamétrica dos íons acumulados seguiu o procedimento já apresentado efetuando-se as acumulações em soluções de cada uma das espécies em separado, presentes numa concentração de $4x10^{-7}$ M.



— — 1 ciclo, 10 mV.s^{-1}, 1 mM; ——— 10 ciclos, 10 mV.s^{-1} , 1 mM;

····· 10 ciclos, 10 mV.s^{-1}, 10 mM; - - - - 1 ciclo, 50 mV.s^{-1} , 1 mM.

Figura 5.2.7 - Voltamogramas de redissolução anódica dos íons Pb^{2+}, Cd^{2+} e Cu^{2+} ($4x10^{-7}$ M), obtidos em HCl 0,1 M utilizando-se eletrodos modificados com filmes poliméricos de 8-quinolinatiol.

O eletrodo que apresentou a maior capacidade de acumulação para os três íons analisados foi aquele funcionalizado a partir de uma solução 1 mM do monômero, empregando-se 10 ciclos de varredura de potencial a uma velocidade de varredura de 10 mV.s^{-1}. A afinidade dos eletrodos pelos íons metálicos pode-se ser melhor observada no gráfico apresentado na figura 5.2.8 que relaciona a intensidade do pico de redissolução de cada uma das espécies acumuladas utilizando-se cada um dos eletrodos modificados.

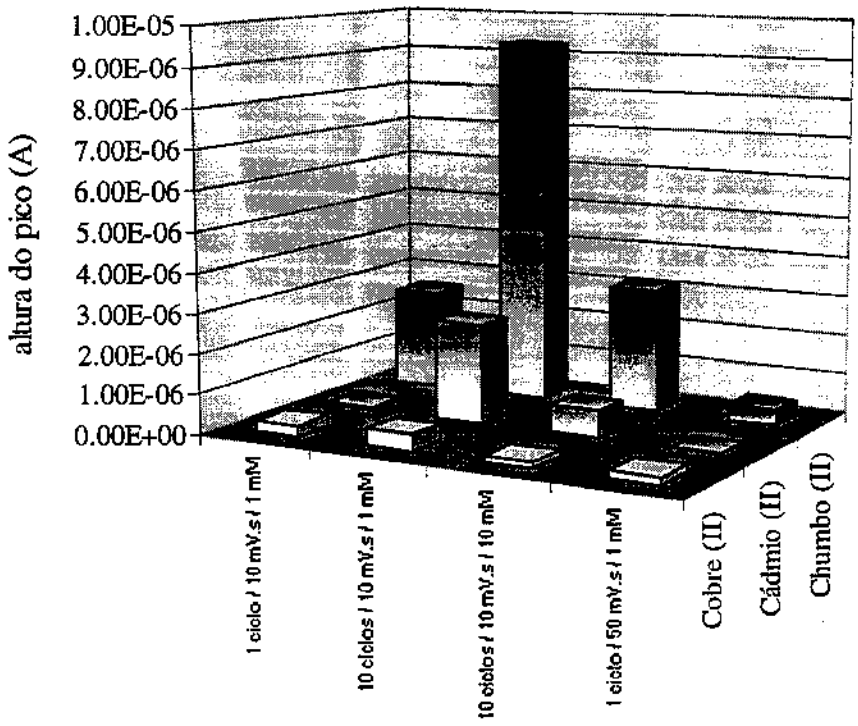


Figura 5.2.8 – Relação entre as correntes dos picos de redissolução anódica dos íons Pb^{2+}, Cd^{2+} e Cu^{2+} após a complexação utilizando-se eletrodos modificados com poli-8-quinolinatiol a partir de diferentes condições de eletropolimerização.

Os quatro eletrodos modificados apresentaram uma maior capacidade de complexar os íons Pb^{2+}. Pode-se notar que o aumento do número de ciclos de varredura em conjunto com uma velocidade de varredura mais baixa e uma menor concentração do monômero na solução de funcionalização favorecem a complexação dos íons na etapa de acumulação. Diante destes resultados as condições de funcionalização empregadas na construção dos eletrodos utilizados para a seqüência do trabalho foram: uma concentração de 1 mM e uma velocidade de varredura de 10 $mV.s^{-1}$ aplicando-se 10 ciclos de varredura. A faixa de potencial utilizada na funcionalização foi de 0,0 V a +1,50 V. Os voltamogramas da eletropolimerização são mostrados na figura 5.2.2.

Dando seqüência ao trabalho, foi comparada a capacidade de pré-concentrar íons Pb^{2+} dos eletrodos modificados e dos eletrodos de carbono vítreo sem modificação. Desta forma, pode-se

avaliar as vantagens da modificação e a possibilidade de se utilizar o carbono vítreo como eletrodo sem modificação. A figura 5.2.9 apresenta os resultados obtidos.

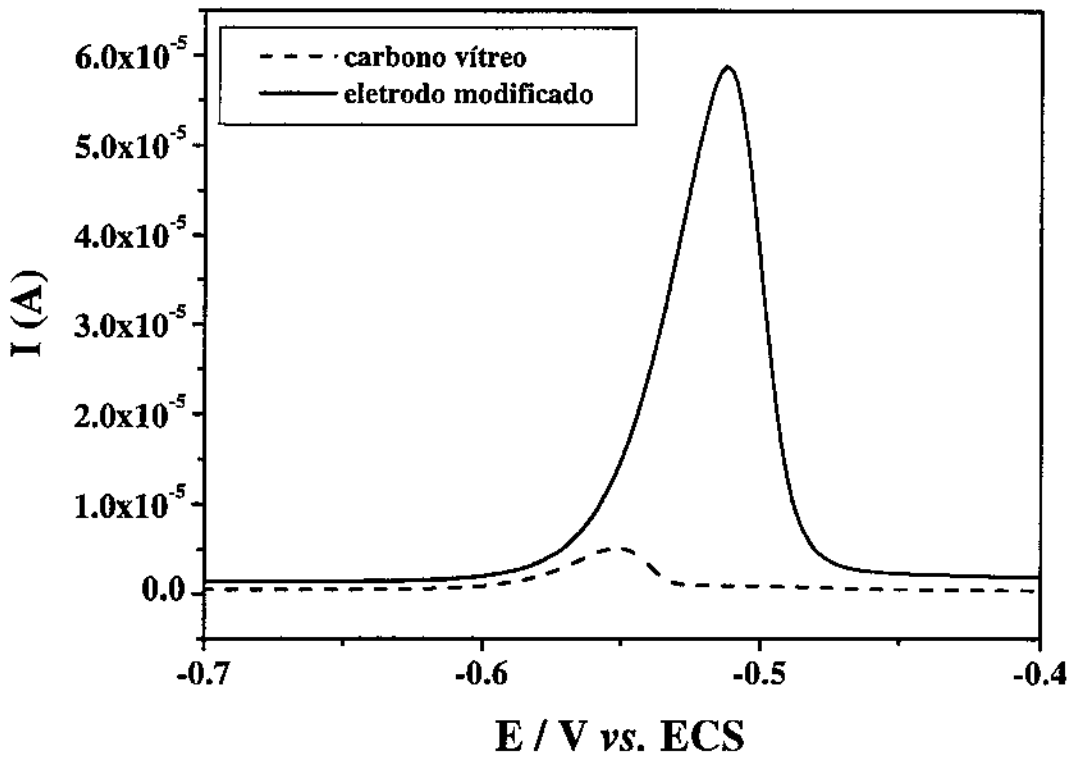


Figura 5.2.9 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1 M após um período de pré-concentração de 5 minutos em solução de Pb^{2+} 2 x 10^{-6} M utilizando-se o eletrodo modificado com filme polimérico de 8-quinolinatiol e um eletrodo de carbono vítreo monolítico sem modificação.

Para os mesmos tempos de acumulação, em soluções com a mesma concentração de íons Pb^{2+}, a corrente de oxidação obtida na etapa de medida é maior quando é utilizado o eletrodo modificado. Portanto, a presença do modificador aumenta a sensibilidade do eletrodo para este íon metálico.

A capacidade de acumulação do eletrodo modificado também é dependente das condições do meio no qual é efetuada a complexação do analito. O parâmetro principal é o pH da solução de acumulação. Para ajustar o pH foram testados diferentes tipos de tampão, porém, todos

inviabilizaram a complexação dos íons metálicos. Por este motivo foi efetuada a adição direta de solução de NaOH 0,1 M para o ajuste de pH no início de cada análise. A medida do pH da solução foi feita com o auxílio de um pHmetro com eletrodo de vidro combinado. Na figura 5.2.10 pode-se observar a variação da corrente de oxidação dos íons Pb^{2+} em função do pH da solução de acumulação. Foi observado que a absorção de CO_2 atmosférico, durante o período de concentração, não alterou significativamente o pH da solução.

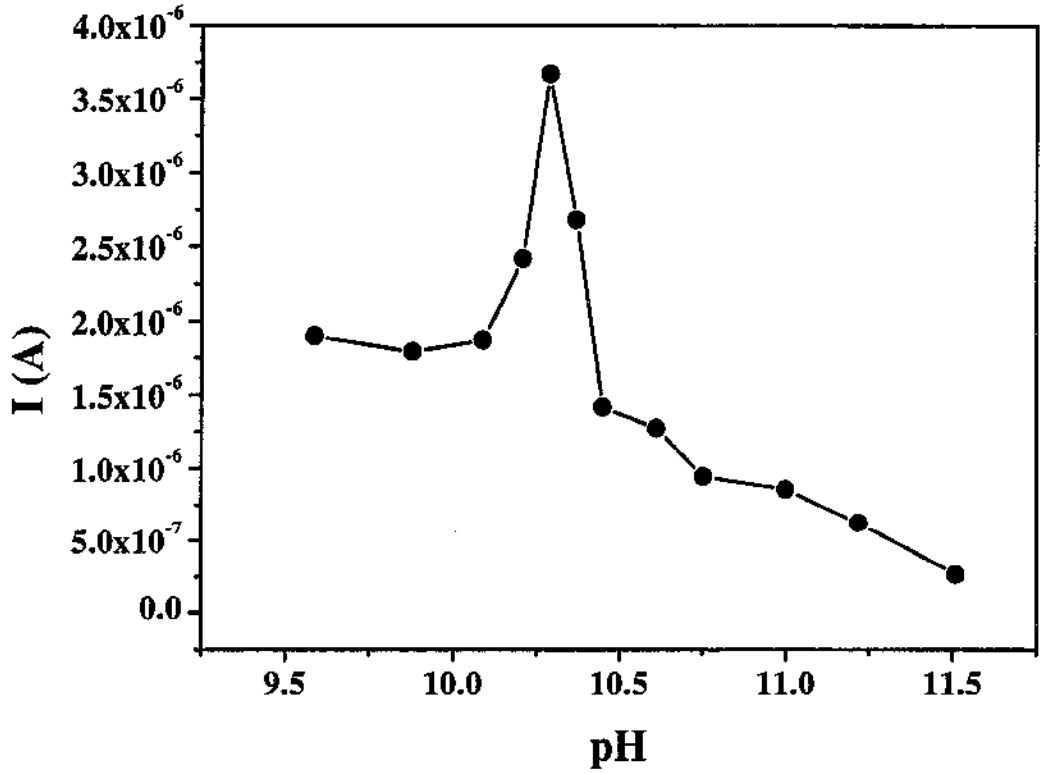


Figura 5.2.10 - Variação da capacidade de complexação de íons Pb^{2+} dos eletrodos modificados com filme polimérico de 8-quinolinatiol em função do pH da solução de acumulação.

A capacidade de complexação dos eletrodos é maior quando o pH da solução de acumulação atinge um valor próximo de 10,3. Isto acontece porque para valores mais altos de pH a concentração de íons H^+ diminui e favorece a complexação dos íons metálicos uma vez que os prótons competem pelos sítios ligantes do agente modificador. Ao atingir valores superiores a 10,3 os íons Pb^{2+} podem sofrer hidrólise ficando pouco disponíveis para a complexação pelo eletrodo.

A desoxigenação da solução eletrolítica utilizada na etapa de medida influencia na eficiência da etapa de redução do Pb^{2+} acumulado à superfície dos eletrodos. A desoxigenação evita que uma parte da corrente seja utilizada para a redução do oxigênio que em meio ácido se desenvolve de acordo com a reação:

$$O_2\,(g) + 4H^+\,(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O\,(l)$$

O aumento da corrente de oxidação do chumbo quando a solução de medida é desoxigenada pode ser verificado nos voltamogramas da figura 5.2.11.

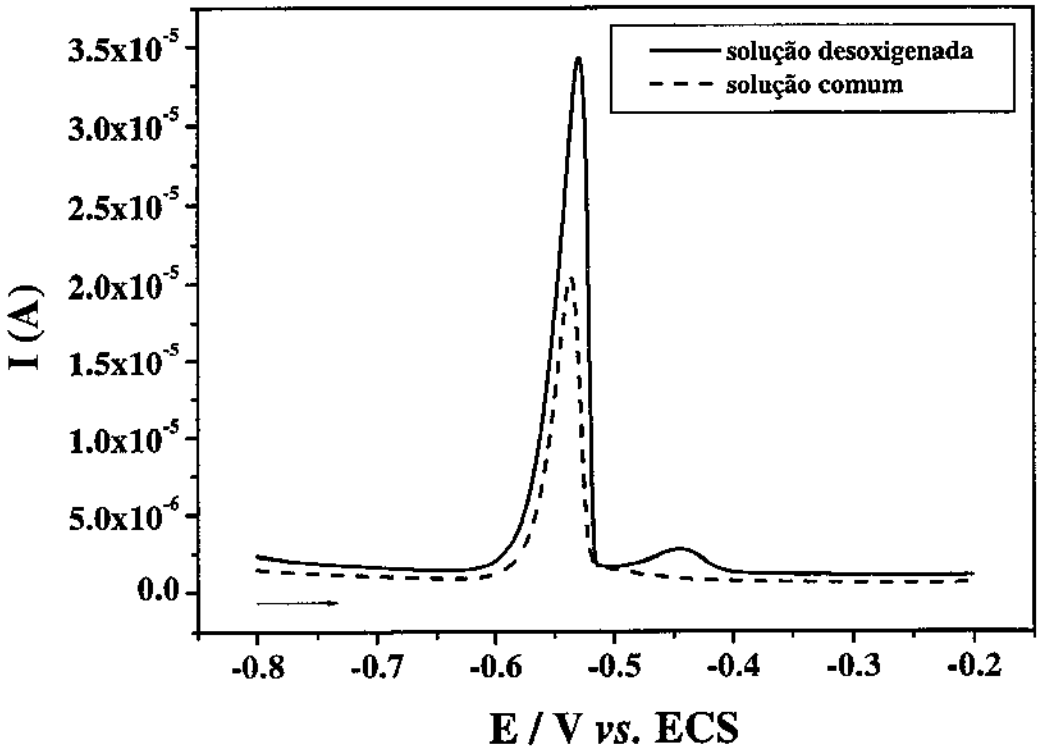


Figura 5.2.11 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1 M, (a) após desoxigenação do eletrólito e (b) sem desoxigenação do eletrólito, com eletrodo modificado, após um período de acumulação de 5 minutos em Pb^{2+} 2 x 10^{-6} M.

Uma vez definidas as condições de acumulação e medida, foi verificado o comportamento dos eletrodos, modificado e sem modificação, em relação à concentração de íons Pb^{2+} e da presença de outros íons metálicos interferentes. Também foi estudada a reprodutibilidade nas medidas efetuadas com ambos os eletrodos.

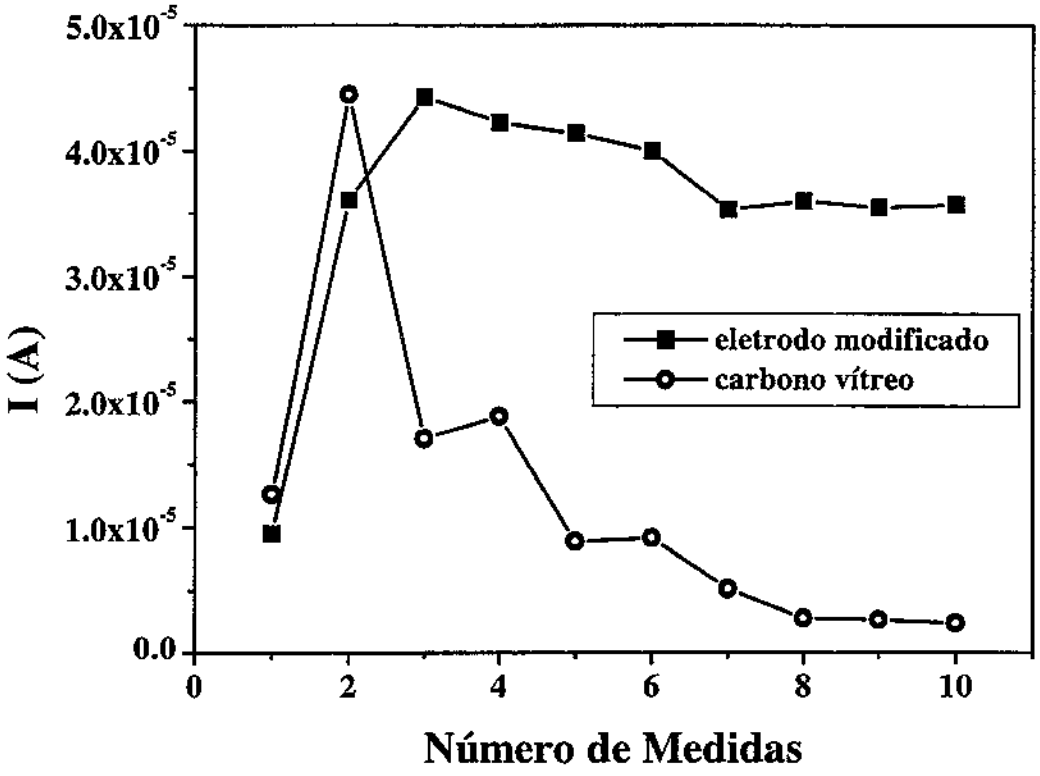


Figura 5.2.12 - Estudos de reprodutibilidade utilizando eletrodos de carbono vítreo monolítico e de carbono vítreo monolítico modificado com poli-8-quinolinatiol.

Nas primeiras análises, a sensibilidade do eletrodo modificado aumenta, como pode ser observado pelo aumento do sinal voltamétrico de redissolução dos íons acumulados. Nas determinações posteriores o sinal atinge um patamar de equilíbrio em torno do qual o valor da corrente de redissolução oscila. Porém, não acontece o mesmo com o eletrodo de carbono vítreo. O sinal aumenta a princípio, mas volta a cair após duas seqüências completas de acumulação e determinação voltamétrica. Esta diminuição pode ser evitada efetuando-se um novo polimento na superfície do eletrodo após duas análises consecutivas, porém essa necessidade de renovação

constante da superfície torna mais demorada a análise dificultando sua aplicação em análises de rotina.

Foi feito um estudo visando-se determinar o tempo adequado para a acumulação do analito. Os resultados obtidos são apresentados na figura 5.2.13.

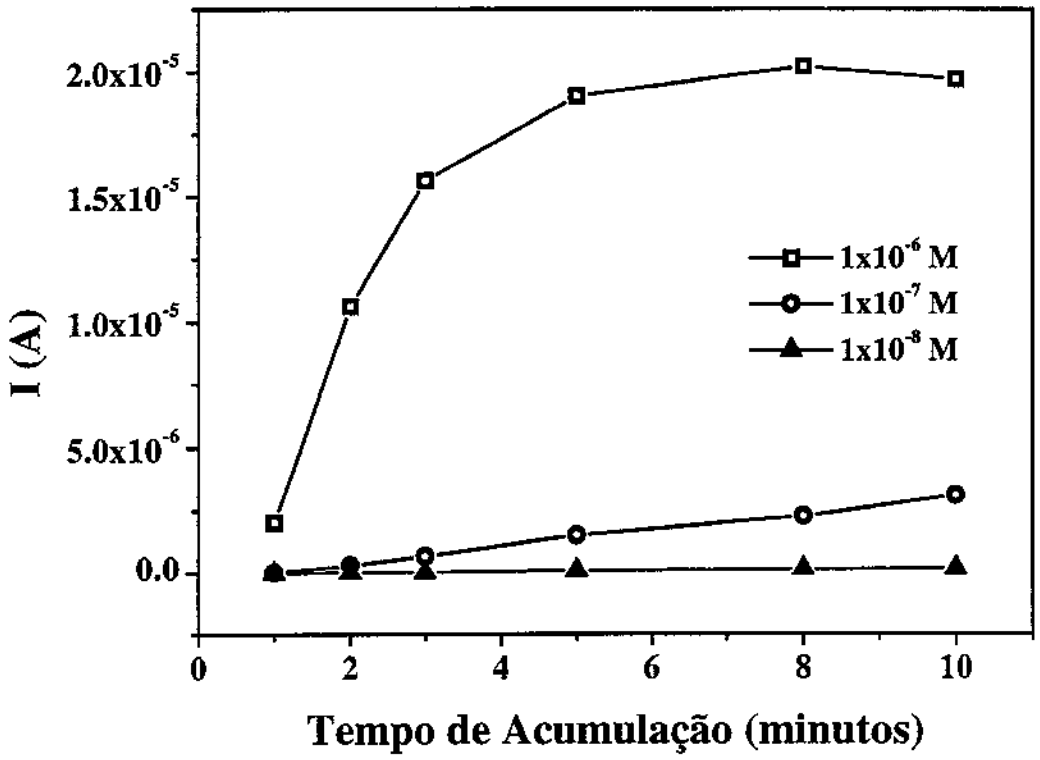


Figura 5.2.13 - Estudo do tempo de acumulação em soluções de diferentes concentrações de íons Pb^{2+}.

A partir dos resultados pode-se notar que depois de três minutos de acumulação em solução contendo $1x10^{-6}$ M de Pb^{2+}, o eletrodo começa a apresentar sinais de saturação dos sítios ligantes e o sinal voltamétrico tende a estabilizar-se num patamar de corrente. Nas soluções menos concentradas o aumento do sinal acompanha o aumento do tempo de acumulação de maneira linear. Os valores de corrente de redissolução em função da concentração da solução de acumulação foram representados no gráfico da figura 5.2.14 para cada um dos tempos de acumulação.

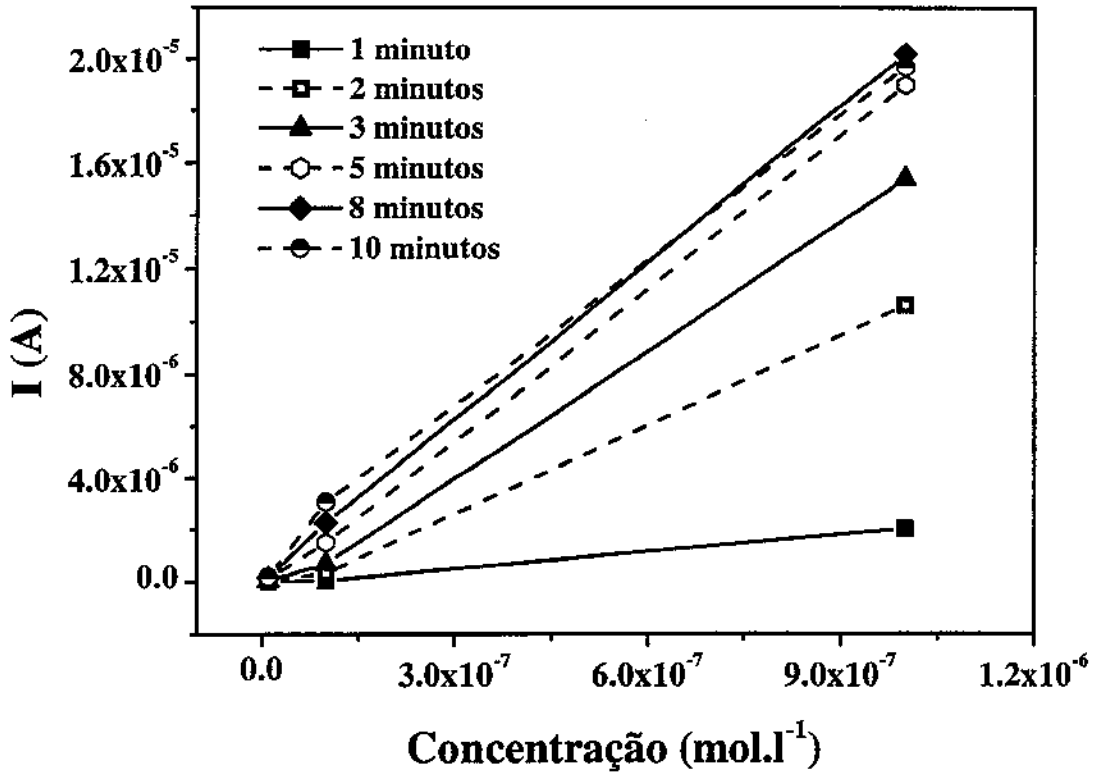


Figura 5.2.14 – Variação da corrente de redissolução dos íons Pb^{2+} em função da concentração da solução de acumulação para diferentes tempos de pré-concentração.

De acordo com as curvas obtidas foi fixado o tempo de 5 minutos de acumulação. Para tempos menores o efeito das concentrações mais altas faz aumentar a quantidade de Pb^{2+} acumulado e conseqüentemente o sinal voltamétrico da redissolução. Para tempos superiores a 5 minutos, a saturação dos sítios ligantes do modificador provoca um desvio da linearidade na resposta do eletrodo.

A curva analítica para a determinação de chumbo (II) é apresentada na figura 5.2.15.

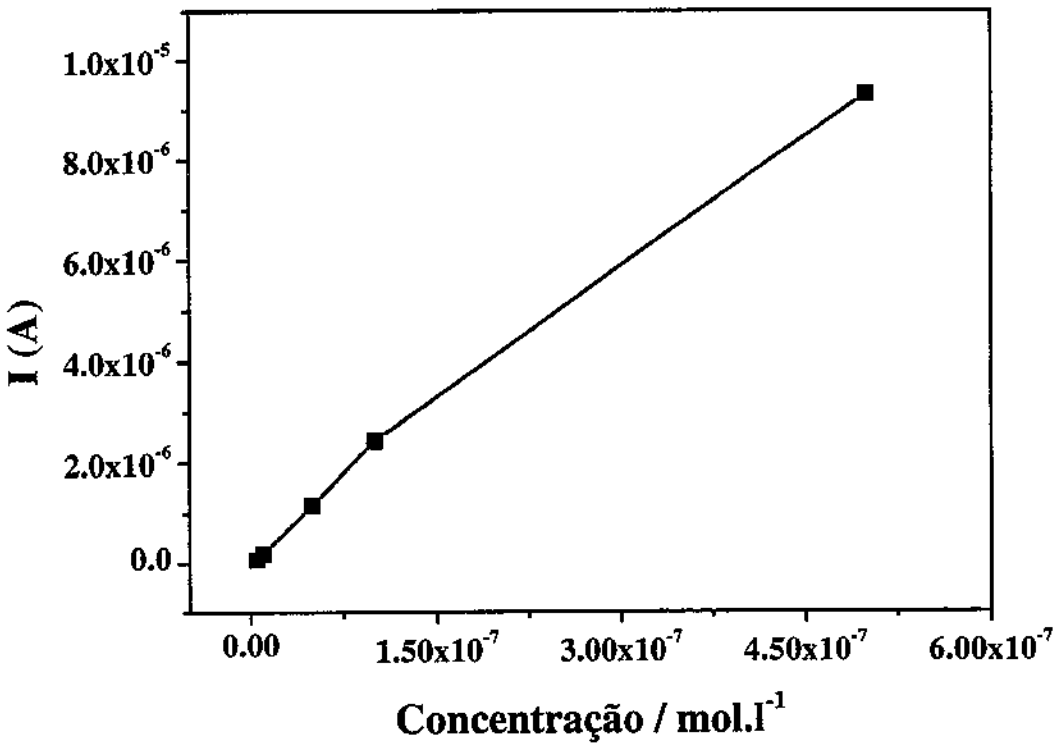


Figura 5.2.15 - Curva analítica para a determinação de Pb^{2+} utilizando-se o eletrodo modificado.

O aumento da corrente de pico é linear para uma faixa de concentração de $1x10^{-8}$ M até $1x10^{-7}$ M de Pb^{2+} em solução. Para concentrações do analito entre $1x10^{-7}$ M e $5x10^{-7}$ M o sinal apresenta um pequeno desvio da linearidade devido à saturação dos sítios complexantes. Este desvio é muito pequeno e não impede que se possa determinar a concentração dos íons com o auxílio da curva analítica. Conclui-se que o eletrodo pode ser utilizado com um desempenho satisfatório para concentrações na faixa de $1x10^{-8}$ M a $5x10^{-7}$ M. O limite de detecção encontra-se numa concentração em torno de $5x10^{-9}$ M de íons Pb^{2+}. Para concentrações desta ordem de grandeza a reprodutibilidade da resposta do eletrodo é pequena podendo variar até 50% entre cada medida. Para concentrações maiores que $1x10^{-8}$ M a variação das análises gira em torno de 10%.

A influência da presença de íons Cd^{2+} e íons Cu^{2+} como interferentes na análise de Pb^{2+} foi avaliada.

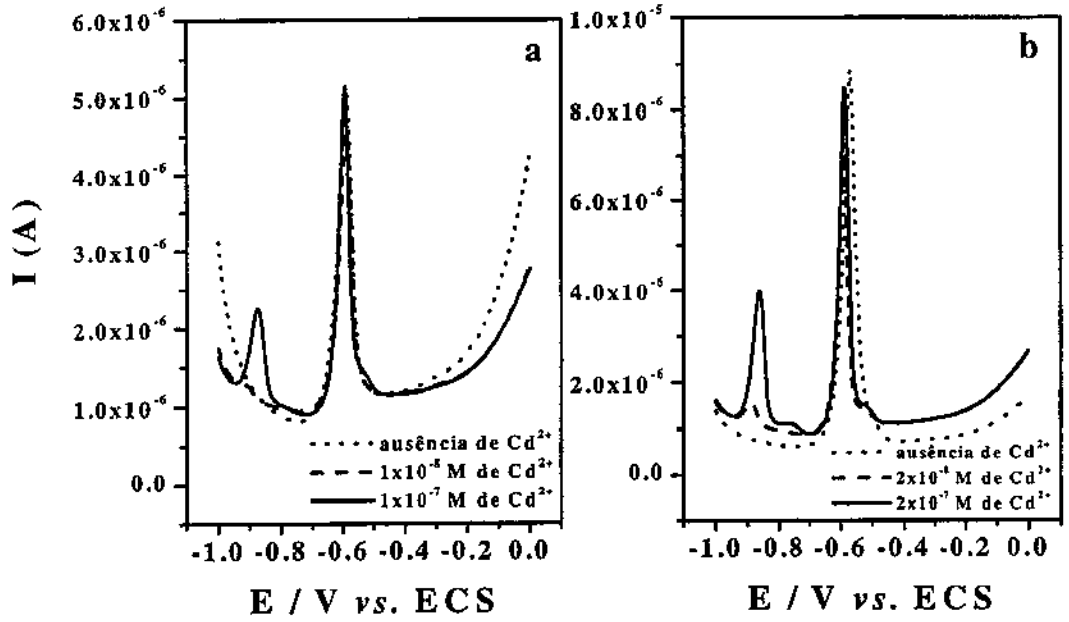


Figura 5.2.16 - Estudo da interferência de íons Cd^{2+} na análise de íons Pb^{2+} utilizando-se os eletrodos modificados com poli-8-quinolinatiol. (a) $1x10^{-7}$ M de Pb^{2+}, (b) $2x10^{-7}$ M de Pb^{2+}.

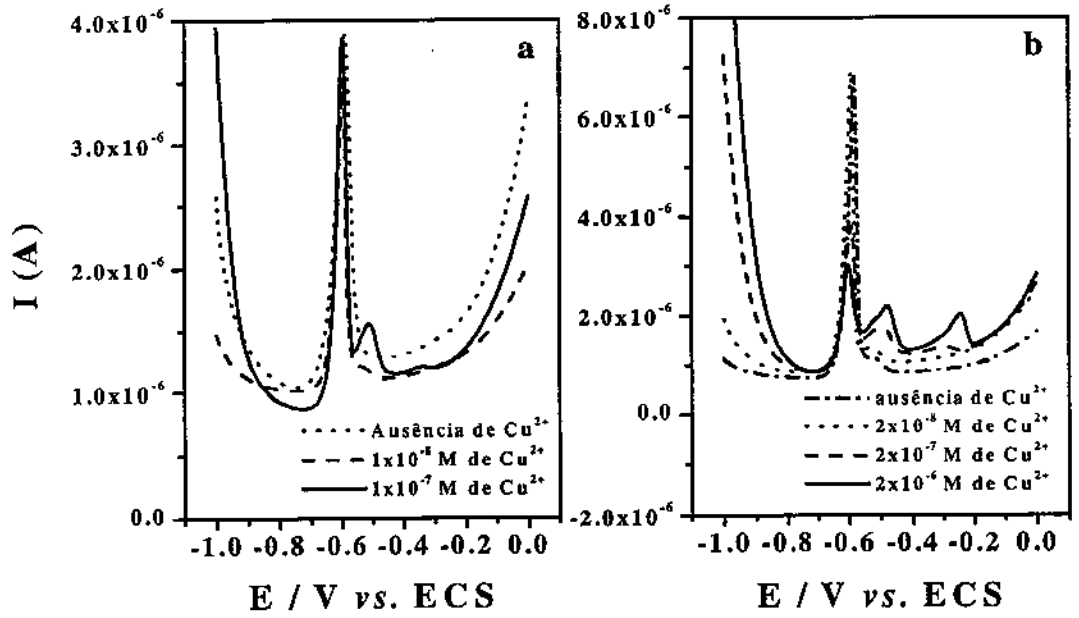


Figura 5.2.17 - Estudo da interferência de íons Cu^{2+} na análise de íons Pb^{2+} utilizando-se os eletrodos modificados com poli-8-quinolinatiol. (a) $1x10^{-7}$ M de Pb^{2+}, (b) $2x10^{-7}$ M de Pb^{2+}.

Pode-se observar que para uma concentração de $1x10^{-7}$ M de Pb^{2+} a presença de Cd^{2+} ou Cu^{2+} numa relação de até 1:1 não afeta significativamente o sinal voltamétrico obtido para a redissolução do chumbo. Para uma concentração maior, de $2x10^{-7}$ M de íons Pb^{2+}, a presença de Cd^{2+} na proporção de 1:10 em relação ao analito já provoca 15% de diminuição do sinal dos íons Pb^{2+}, enquanto que, a presença de íons Cu^{2+} na proporção de 1:1 diminui em 50% a capacidade de acumulação de Pb^{2+}. Na presença de Cu^{2+} nota-se o surgimento de um pico a um potencial de aproximadamente -0,5 V. Uma possibilidade é a de que este pico represente a oxidação de chumbo depositado sobre cobre metálico. Quando aplicamos um potencial de –1,0 V para a redução dos íons acumulados, este valor supera em muito o valor de potencial de redução do Cu^{2+} e desta maneira ele pode rapidamente ser reduzido a cobre metálico antes que ocorra a redução dos íons Pb^{2+}. Desta forma, parte do chumbo acumulado pode ser reduzida sobre o cobre metálico formado, tendo o seu potencial de oxidação deslocado em relação ao chumbo reduzido sobre a superfície do carbono vítreo modificado. O pico relacionado com a oxidação do cobre metálico está posicionado num potencial de –0,25 V.

Desta forma, concluímos que o eletrodo modificado com poli-8-quinolinatiol apresenta um grande potencial para a análise de íons Pb^{2+} em solução aquosa com um limite de detecção de $5x10^{-9}$ M do analito em solução. O eletrodo também apresenta uma certa seletividade para os íons de interesse em concentrações da ordem de $1x10^{-7}$ M.

Para verificarmos a viabilidade de se baixar o limite de detecção do eletrodo, foi testado um microeletrodo de fibra de carbono (8 μm ϕ) modificado com poli-8-quinolinatiol. O voltamograma de funcionalização é mostrado na figura 5.2.18.

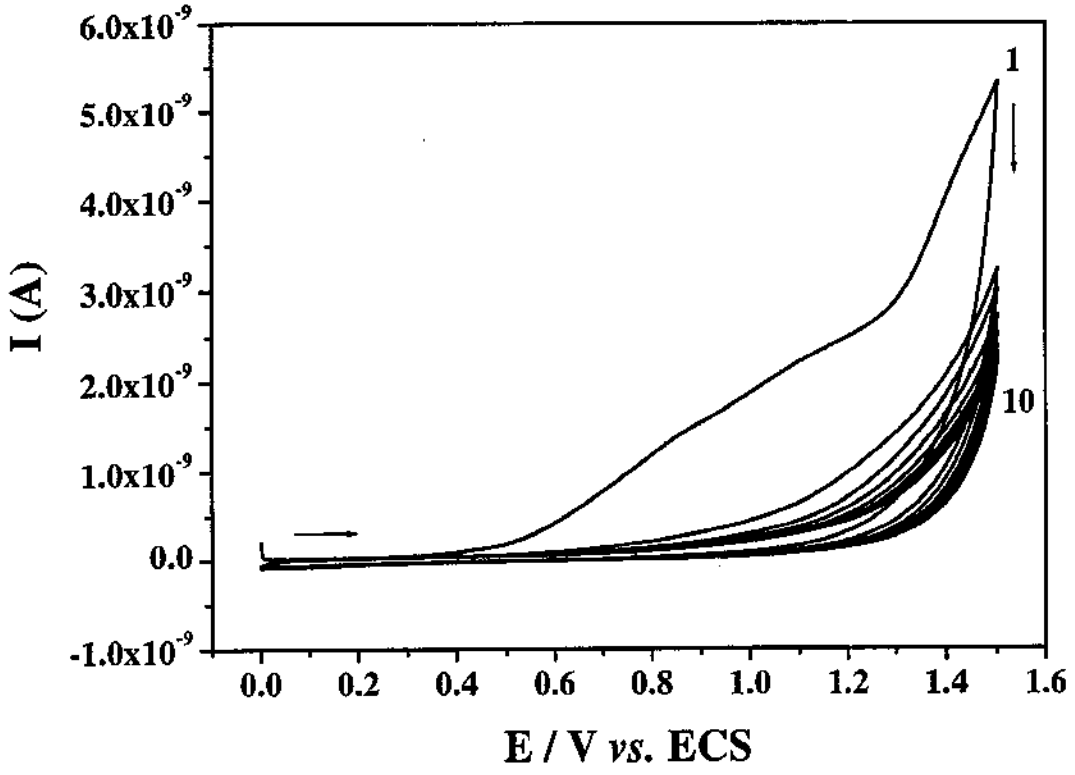


Figura 5.2.18 - Voltamogramas de varredura cíclica para a eletropolimerização de 8-quinolinatiol 1 mM em DMF/H_2SO_4 0,05 M (60/40, v/v) sobre um microeletrodo de fibra de carbono (8 μm ϕ). Velocidade de varredura: 10 mV/s, faixa de potencial entre 0 V e 1,5 V, 10 ciclos.

Os microeletrodos foram utilizados na acumulação e medida de íons Pb^{2+} empregando o mesmo procedimento utilizado para os eletrodos de carbono vítreo modificado. Os resultados são mostrados na figura 5.2.19.

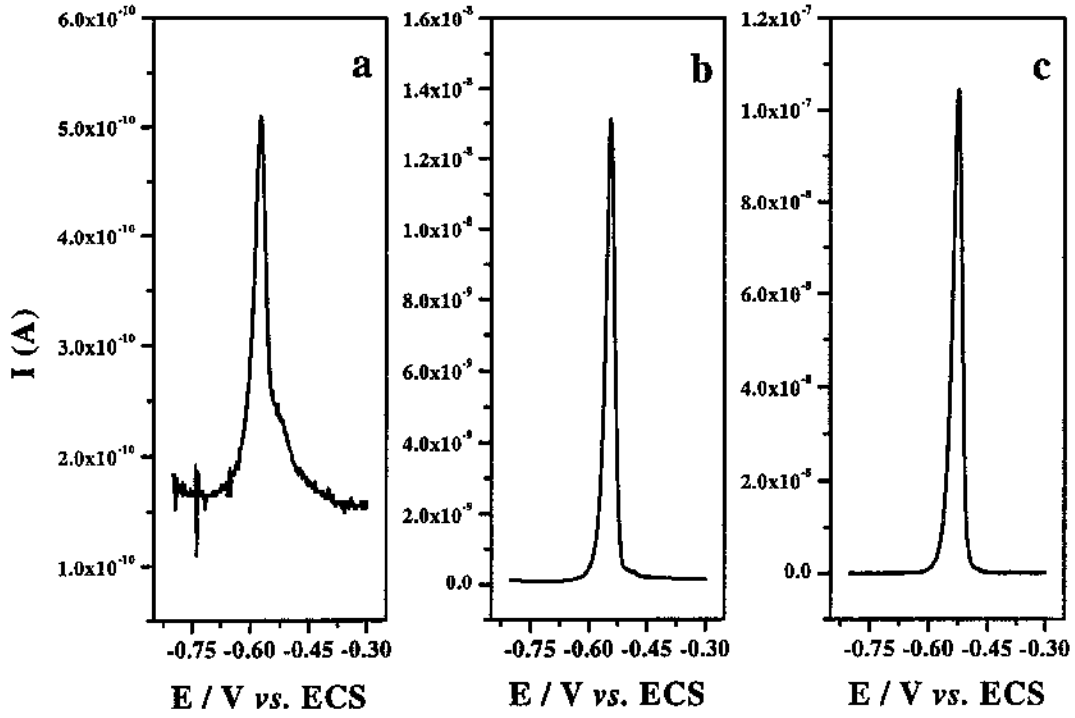


Figura 5.2.19 - Voltamogramas de pulso diferencial obtidos em HCl 0,1 M com os eletrodos modificados após um período de acumulação de 5 minutos em Pb^{2+} (a) $1x10^{-10}$ M (b) $1x10^{-7}$ M e (c) 8 x 10^{-5} M. Velocidade de varredura: 10 mV/s; amplitude do pulso: 50 mV.

Os voltamogramas demonstram que é possível determinar íons Pb^{2+} em concentrações de até $1x10^{-10}$ M obtendo-se um sinal bem definido. Deve ser ressaltado que um aumento no tempo de acumulação resultará em um limite de detecção melhor (mais baixo). Assim podemos aumentar consideravelmente a sensibilidade da medida ao empregarmos os microeletrodos modificados. Este aumento se deve principalmente ao resultado da relação entre a corrente faradaica e capacitiva que para os microeletrodos é muito maior do que para os eletrodos convencionais possibilitando o registro de correntes de redissolução menores e conseqüentemente a análise de íons em soluções de menor concentração. O aumento da corrente de redissolução dos íons acumulados não acompanha o aumento da concentração dos íons em solução. Este comportamento demonstra, como já observado no caso dos eletrodos de dimensões convencionais, que ocorre a saturação dos sítios ligantes do agente modificador.

Capítulo 6

Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros

6.1 – Conclusões

1 - A utilização de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol para a modificação de eletrodos via eletropolimerização é viável conforme os resultados apresentados. Porém, a sua aplicação na determinação voltamétrica de íons metálicos através de um esquema de acumulação em circuito aberto seguida pela redução e redissolução anódica dos íons acumulados empregando-se voltametria de pulso diferencial, não pode ser efetuada quando os íons em questão possuem um potencial de redução inferior a –0,05 V. Neste caso o filme polimérico do agente modificador sofre redução, o que resulta num processo de despolimerização, passando da superfície do eletrodo para a solução de medida.

2 - Por outro lado, os filmes poliméricos de 8-quinolinatiol não sofreram degradação numa faixa de potencial de –1,50 V a +1,50 V. Os eletrodos modificados com o polímero em questão puderam ser utilizados para a medida voltamétrica de íons Pb^{2+} em solução empregando-se o esquema de acumulação e circuito aberto, seguida pela redução e redissolução anódica dos íons acumulados empregando-se voltametria de pulso diferencial.

3 – Os eletrodos modificados com poli-8-quinolinatiol apresentaram um limite de detecção de $5x10^{-9}$ M de Pb^{2+} com uma variação do sinal de até 50%. A melhor faixa de concentração para a utilização do eletrodo está situada entre $1x10^{-8}$ e $5x10^{-7}$ M. Nesta faixa de concentração a variação do sinal do eletrodo não passa de 10% sendo menor para as concentrações mais altas.

4 – A presença de íons Cd^{2+} e Cu^{2+} como interferentes não afeta o sinal do eletrodo quando presentes em pequenas concentrações. Para uma concentração de $1x10^{-7}$ M de Pb^{2+} a presença de Cd^{2+} ou Cu^{2+} numa relação de 1:1 não afeta significativamente o sinal voltamétrico obtido para a redissolução do chumbo. Para uma concentração maior, de $2x10^{-7}$ M de íons Pb^{2+}, a presença de Cd^{2+} na proporção de 1:10 em relação ao analito já provoca 15% de diminuição do sinal dos íons chumbo, enquanto que, a presença de íons Cu^{2+} na proporção de 1:1 diminui em 50 % a capacidade de acumulação de Pb^{2+}.

5 – Foi possível diminuir o limite de detecção para íons Pb^{2+} utilizando-se microeletrodos de fibra de carbono modificados com filmes poliméricos de 8-quinolinatiol. Pode-se efetuar a determinação dos íons em soluções com concentração de $1x10^{-10}$ M. Este limite de detecção podendo ainda ser melhorado, aumentando-se o tempo de acumulação.

6 – Verificou-se que os eletrodos de carbono vítreo monolítico apresentam capacidade de acumular íons metálicos em circuito aberto sem a modificação prévia de sua superfície. Não foram encontrados trabalhos anteriores atribuindo esta capacidade a este tipo de material. Embora a sensibilidade destes eletrodos para a acumulação e medida de espécies metálicas seja menor se comparada aos eletrodos modificados, é interessante a utilização deste material devido a facilidade de construção dos eletrodos.

6.2 – Sugestões para Trabalhos Futuros

1 – Estudar a capacidade de acumulação e medida de íons metálicos com potencial de redução maiores do que –0,05 V utilizando eletrodos modificados com filmes poliméricos de 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

2 – Ampliar os estudos sobre a utilização de microeletrodos modificados com filmes poliméricos de 8-quinolinatiol explorando a sua capacidade de acumular íons Pb^{2+} em concentrações muito baixas. Avaliar a capacidade dos microeletrodos em acumular outros íons metálicos. Avaliar a possibilidade de se empregar microeletrodos modificados com 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol na determinação de íons metálicos.

3 – Empregar os eletrodos modificados na determinação de Pb^{2+} em amostras de águas naturais e efluentes.

Referências Bibliográficas

1. Skoog, D. A., Leary, J. J. *Principles of Instrumental Analysis*. 4ª ed. Nova Iorque: Saunders College Publishers, 1992. Cap. 23: p.535-567.

2. Berman, E. *Toxic Metals and Their Analysis*. Londres: Heyden and Son Ltd., 1980.

3. Li, C., James, B. D., Rumble, J. Magee, R. J. Adsorptive Stripping Voltammetry of Some Trace Elements in Biological Samples. I. Cadmium and Zinc. *Mikrochimica Acta*, v.3, p.175-182, 1988.

4. Maxwell, J. T., Smyth, W. F. A Study of Stripping Voltammetric Behavior of Selected Metal Chelates and its Application to Automated Analysis of River Waters. *Electroanalysis*, v.8, n.8-9, p.795-802, 1996.

5. Sugawara, K., Tanaka, S., Taga, M. Accumulation Voltammetry of Copper (II) Using a Carbon Paste Electrode Modified with Di-8-Quinolyl Disulphide. *Analyst*, v.116, p.131-134, 1991.

6. Shumilova, M. A., Trubachev, A. V., Kurbatov, D. I. Voltammetry of Tungsten (VI) on a Carbon-Paste Electrode Modified with 8-Mercaptoquinoline and Dimethylsulfoxide. *Journal of Analytical Chemistry*, v.52, n.8, p.753-755, 1997.

7. Guo, S. X., Khoo, S. B. Highly Selective and Sensitive Determination of Silver (I) at a Poly(8-mercaptoquinoline) Film Modified Glassy Carbon Electrode. *Electroanalysis*, v.11, n.12, p.891-898, 1999.

8. Wang, J. *Stripping Analysis. Principles, Instrumentation and Applications*. Florida: VCH Publishers Inc., 1985, 160p.

9. Sousa, Maria de Fátima Brito. *Desenvolvimento de um Eletrodo de Pasta de Carbono Quimicamente Modificado para a Pré-Concentração e Determinação Voltamétrica de Mercúrio (II)*. Campinas: Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1993. 106p. Tese (Doutorado).

10. Mabbott, G. A. An Introduction to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v.60, n.9, p.697-701, 1983.

11. Kissinger, P. T., Heineman, W. R. Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*, v.60, n.9, p.702-706, 1983.

12. Moses, P. R., Wier, L., Murray, R. W. Chemically Modified Tin Oxide Electrode. *Analytical Chemistry*, v.47, n.12, p.1882-1886, 1975.

13. Lane, R. F., Hubbard, A. T. Electrochemistry of Chemisorbed Molecules. I. Reactants Connected to Electrodes through Olefinic Substituents. *Journal of Physical Chemistry*, v.77, n.11, p.1401-1410, 1973.

14. Watkins, B. F., Behling, J. R., Kariv, E., Miller, L. L. A Chiral Electrode. *Journal of the American Chemical Society*, v.97, n.12, p.3549-3550, 1975.

15. Sugawara, K. F., Weetall, H. H., Schucker, G. D. Preparation, Properties, and Applications of 8-Hidroxiquinoline Immobilized Chelate. *Analytical Chemistry*, v.46, n.4, p.489-492, 1974.

16. Lane, R. F., Hubbard, A. T. Differential Double Pulse Voltammetry at Chemically Modified Platinum-Electrodes for in Vivo Determination of Catecholamines. *Analytical Chemistry*, v.48, n.9, p.1287-1293, 1976.

17. Cheek, G. T., Nelson, R. F. Applications of Chemically Modified Electrodes to Analysis of Metal Ions. *Analytical Letters*, v.11, n.5, p.393-402, 1978.

18. Merz, A., Bard, A. J. A Stable Surface Modified Electrode Prepared by Coating with Electroactive Polymer. *Journal of the American Chemical Society*, v.100, n.10, p.3222-3223, 1978.

19. Mark, M. R. V. D., Miller, L. L. A Poly-p-nitrostyrene Electrode Surface. Potencial Dependent Conductivity and Electrocatalytic Properties. *Journal of the American Chemical Society*, v.100, n.10, p.3223-3225, 1978.

20. Oyama, N., Anson, F. C. Polymeric Ligands as Anchoring Groups for the Attachment of Metal Complexes to Graphite Electrode Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, v.103, n.13, p.3450-3456, 1979.

21. Heineman, W. R., Kissinger, P. T. Analytical Electrochemistry: Methodology and Applications of Dynamic Techniques. *Analytical Chemistry*, v.50, n.5, p.166R-175R, 1978.

22. Snell, K. D., Keenan, A. G. Surface Modified Electrodes. *Chemical Society Reviews*, v.8, n.2, p.259-282, 1979.

23. Murray, R. W. Chemically Modified Electrodes. *Electroanalytical Chemistry*, v.13, p.191-387, 1983.

24. Florence, T. M. Electrochemical Approaches to trace Element Speciations in Waters. A Review. *Analyst*, v.111, n.5, p.489-505, 1986.

25. Murray, R. W., Ewing, A. G., Durst, R. A. Chemically Modified Electrodes. Molecular Design for Electroanalysis. *Analytical Chemistry*, v.59, n.5, p.379A-390A, 1987.

26. Berg, C. M. G. V. D. Potencials and Potentialities of Cathodic Stripping Voltammetry of Trace Elements in Natural Waters. *Analytica Chimica Acta*, v.250, p.265-276, 1991.

27. Gorton, L. Csoregi, E., Dominguez, E., Pettersson, G. J., Varga, G. M., Persson, B. Selective Detection in Flow Analysis Based on the Combination of Immobilized Enzymes and Chemically Modified Electrodes. *Analytica Chimica Acta*, v.250, p.203-247, 1991.

28. Fleet, B., Gunasingham, H. Electrochemical Sensors for Monitoring Environmental Pollutants. *Talanta*, v.39, n.11, p.1449-1457, 1992.

29. Arrigan, D. W. M. Voltammetric Determination of Trace Metals and Organics after Accumulation at Modified Electrodes. *Analyst*, v.119, p.1953-1966, 1994.

30. Kalcher, K., Kauffmann, J. M., Wang, J., Svancara, I., Vytras, K., Neuhold, C., Yang, Z. Sensors Based on Carbon Paste in Electrochemical Analysis: A Review with Particular Emphasis on the Period 1990-1993. *Electroanalysis*, v.7, n.1, p.5-22, 1995.

31. Gilmartin, M. A. T., Hart, J. P. Sensing with Chemically and Biologically Modified Carbon Electrodes. A Review. *Analyst*, v.120, p.1029-1045, 1995.

32. Sousa, M. F. B. Eletrodos Quimicamente Modificados Aplicados à Eletroanálise: Uma Breve Abordagem. *Química Nova*, v.20, n.2, p.191-195, 1997.

33. Rajeshwar, K., Ibañez, J. *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement.* Academic Press, 1997. Cap. 4: p.201-359.

34. Collman, J.P., Denisevich, P., Konai, Y., Marrocco, M., Koval, C., Anson, F. C. Electrode Catalysis of the 4-Electron Reduction of Oxygen to Water by Dicobalt Face-to-Face Porphyrins. *Journal of the American Chemical Society*, v.102, n.19, p.6027-6036, 1980.

35. Kuwana, T., Tse, D.C.S. Electrocatalysis of Dihidronicotinamide Adenosine-Diphosphate with Quinones and Modified Quinone Electrodes. *Analytical Chemistry*, v.50, n.9, p1315-1318, 1978.

36. Wang, J., Chen, S. P., Lin, M. S. Use of Different Electropolimerization Conditions for Controlling the Size-Exclusion Selectivity at Polyaniline, Polypyrrole and Polyphenols Films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.273, p.231-242, 1989.

37. Imisides, D. M., John, R., Riley, P. T., Wallace, G. G. The Use of Electropolimerization to Produce New Sensing Surfaces: A Review Emphasizing Electrodeposition of Heteroaromatic Compounds. *Electroanalysis*, v.3, p.879-889, 1991.

38. Correia, A. N., Mascaro, H. L., Machado, S. A. S., Mazo, L. H., Avaca, L. A. Ultramicroeletrodos. Parte I: Revisão Teórica e Perspectivas. *Química Nova*, v.18, n.5, p.475-480, 1995.

39. Silva, S. M., Alves, A. N., Correia, A. N., Martins, R. M., Nobre, A. L. R., Machado, S. A. S., Mazo, L. H., Avaca, L. A. Ultramicroeletrodos. Parte II: Construção e Aplicações. *Química Nova*, v.21, n.1, p.78-85, 1998.

40. Montenegro, M. I. The Advantages of Microelectrodes in the Study of Electrochemistry. *Portugalial Electrochimica Acta*, v.3, p.165-201, 1985.

41. Imisides, D. M., John, R., Wallace, G. G. Microsensors Based on Conducting Polymers. *Chemtech*, May, p.19-25, 1996.

42. Fernandez, A. L. S., Calzón, J. A. C., Garcia, A. C., Blanco, P. T. Simple and Reliable Fabrication of Carbon Fibers Ultramicroelectrodes. *Electroanalysis*, v3., p.413-417, 1991.

43. Imisides, D. M., Wallace G. G. A Simple Electropolymerization Mthod for the Production of Microarray Electrodes. *Electroanalysis*, v.7, n.4, p.346-349, 1995.

44. Nirmaier, H. P., Henze, G. Characteristic Behavior of Macro-, Semimicro- and Microelectrodes in Voltammetric and Chronoamperometric Measurements. *Electroanalysis*, v.9, n.7, p.619-624, 1997.

45. Barisci, J. N., Murray, P., Small, C. J., Wallace, G. G. Studies of the Preparation and Analytical Application of Polypyrrole-Coated microelectrodes for Determination of Aluminum. *Electroanalysis*, v.8, n.4, p.330-335, 1996.

46. Akhtar, P., Too, C. O., Wallace, G. G. Detection of Amino Acids at Conducting Electroactive Polymer Modified Electrodes Using Flow Injection Analysis. 2. Use of Microelectrodes. *Analytica Chimica Acta*, v.339, n.3, p.211-223, 1997.

47. Price, J. F., Baldwin, R. P. Preconcentration and Determination of Ferrocenecarboxaldehyde at a Chemically Modified Platinum-Electrode. *Analytical Chemistry*, v.52, n.12, p.1940-1944, 1980.

48. Guadalupe, A. R., Abruña, H. D. Electroanalysis with Chemically Modified Electrodes. *Analytical Chemistry*, v.57, p.142-149, 1985.

49. Imisides, M. D., Wallace, G. G. Deposition and Electrochemical Stripping of Mercury Ions on Polypyrrole Based Modified Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.246, p.181-191, 1988.

50. Cassidy, J.F., Tokuda, K. Preconcentration and Voltametric Determination of Copper Ions in Aqueous Chloride Solutions at a Crosslinked Poly(4-vinilpyridine)-Coated Electrode. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.285, p.287-294, 1990.

51. Agraz, R., Sevilla, M. T., Pinilla, J. M., Hernández, L. Voltammetric Determination of Cadmium on a Carbon Paste Electrode Modified with a Chelating Resin. *Electroanalysis*, v.3, p.393-397, 1991.

52. Riley, P. J., Wallace, G. G. Determination of Gold Using Anion-Exchange-Based Chemically Modified Electrodes. *Electroanalysis*, v.3, p.191-195, 1991.

53. Lorenzo, E., Abruña, H. D. Determination of Silver with Polymer-Modified Electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v.328, p.111-125, 1990.

54. Aleixo, L. M., Sousa, M. F. B., Godinho, O. E. S., Oliveira, G., Gushikem, Y. Development of a Chemically Modified Electrode based on Carbon Paste and Functionalized Silica Gel for Preconcentration and Voltametric Determination of Mercury (II). *Analytica Chimica Acta*, v.271, p.143-148, 1993.

55. Zen, J. M., Chung, M. J. Square-Wave Voltammetric Stripping Analysis of Mercury (II) at a Poly(4-vinylpidine)/Gold Film Electrode. *Analytical Chemistry*, v.67, p.3571-3577, 1995.

56. Zen, J. M., Wu, J. W. A Voltammetric Method for the Determination of Lead (II) at a Poly(4-vinylpidine)/Mercury Film Electrode. *Analytical Chemistry*, v.68, p.3966-3972, 1996.

57. Sousa, M. F. B., Bertazzoli, R. Preconcentration and Voltametric Determination of Mercury (II) at a Chemically Modified Glassy Carbon Electrode. *Analytical Chemistry*, v.68, p.1258-1261, 1996.

58. Safavi, A., Pakniat, M., Maleki, N. Design and Construction of a Flow system for Determination of Cu (II) ions in water by means of a Chemically Modified Carbon Paste Electrode. *Analytica Chimica Acta*, v.335, p.275-282, 1996.

59. Chen, B., Goh, N. K., Chia, L. S., Determination of Copper by Zeolite Molecular sieve Modified Electrode. *Electrochimica Acta*, v.42, p.595-604, 1997.

60. Sousa, M. F. B., Dallan, E. J., Yamaki, S. B., Bertazzoli, R. Preparation of Polymer-Coated Electrodes Containing Metal Ions Complexing Sites by Electropolymerization of 2-Mercaptobenzimidazole and 2-Mercaptobenzothiazole on Glassy Carbon. Electroanalysis, v.9, n.8, p.614-618, 1997.

61. Bennouna, A., Kheribech, A., Scharff, J. P., Chassagneux, F., Durand, B., Vittori, O. Evaluation of Preconcentration Response of a Carbon Paste Electrode with Conducting Binder. Application to Lead. *Electrochimica Acta*, v.42, n.17, p.2659-2665, 1997.

62. Alemu, H., Chandravanshi, B. S. Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetric Determination of Copper (II) with N-Phenylcinnamohydroxamic Acid Modified Carbon Paste Electrodes. *Analytica Chimca Acta*, v.368, p.165-173, 1998.

63. Ye, X., Yang, Q., Wang, Y., Li, N. Electrochemical Behavior of Gold, Silver, Platinum and Palladium on the Glassy Carbon Electrode Modified by Chitosan and its Application *Talanta*. v.47, p.1099-1106, 1998.

64. Bing, C., Deen, R., Khang, G. N., Sai, C. L. Kriger, L. Chemical Accumulation of traces of Nickel (II) at Glassy Carbon Electrodes Modified with Dimethyl Glyoxime Containing Polymer Coatings. *Talanta*, v.49, p.651-659, 1999.

65. Sotomura, T., Uemachi, H., Takeyama, K., Naoi, K., Oyama, N. New Organodisulfide-Polyaniline Composite. Cathode for Secondary Lithium Battery. *Electrochimica Acta*, v.37, n.10, p.1851-1854, 1992.

66. Simonet, J.; Rault-Bertthelot, J. Electrochemistry - A Techinique to Form,to Modify and to Characterize Organic Conducting Polymers. *Progress in Solid State Chemistry*, v.21, n.1, p.1-48, 1991.

67. Deshpande, M. W.; Amalnerkar, D. P. Biosensors Prepared From Electrochemically Synthesized Conducting Polymers, *Progress in Polymer Science*, v.18, n.4, p.623-649, 1993.