

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Maria de Fátima Brito Sousa, e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 26 de fevereiro de 1993.

Oswaldo E. S. Godinho

DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE MERCÚRIO(II).

TESE DE DOUTORADO

MARIA DE FATIMA BRITO [SOUSA *n/83*

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo E. S. [Godinho *k*

CAMPINAS - 1993

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

230086

A comissão julgadora foi composta pelos seguintes
Professores. Doutores:

Presidente: Oswaldo Espírito Santo Godinho

Membros: Jaim Lichtig (USP/SP)

Wagner Luiz Polito (USP/SCAR)

Yoshitaka Gushikem (UNICAMP)

Nivaldo Baccan (UNICAMP)

Primeiro Suplente: Maria Izabel Maretti S. Bueno (UNICAMP)

Segundo Suplente: Luiz Manoel Aleixo (UNICAMP)

CURRICULUM VITAE

A - DADOS PESSOAIS

MARIA DE FÁTIMA BRITO SOUSA, brasileira, natural de Quipapá, nascida a 30 de maio de 1955, filha de Santiago Bernardino de Sousa e Maria Edizia de Brito Sousa.

B - FORMAÇÃO ACADÊMICA

Bacharelado e Licenciatura em Química (INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP - 1979); Mestrado em Química Orgânica (IQ - UNICAMP - 1984); Doutorado em Química Analítica (IQ - UNICAMP - 1993).

D - COMUNICAÇÕES EM CONGRESSOS

1 - J. Augusto R. Rodrigues, Ulf F. Schuchardt e M. Fátima B. Sousa "Utilização do Bagaço de Cana como Fonte de Matéria Prima de Produtos Químicos I", Resumos do I Encontro Regional SBQ/Sul, 25 (1982).

2 - M. Fátima B. Sousa, Ulf F. Schuchardt e J. Augusto R. Rodrigues, "Utilização do Bagaço de Cana como Fonte de Matéria Prima de Produtos Químicos II", Ciência e Cultura (Supl.) 36(7), 578 (1984).

3 - A. R. Gonçalves, A. R. Cotrim, O. A. M. Borges, M. F. B. Sousa, J. A. R. Rodrigues e U. Schuchardt, "Liquefação de Lignina Hidrolítica de Eucalipto por Diferentes Métodos", Ciência e Cultura (Supl.) 39(7), 562 (1987).

4 - L. M. Aleixo, M. F. Brito Sousa, O. E. S. Godinho, Y. Gushikem e G. de Oliveira Neto, "The Use of Carbon Paste Containing Silica Gel Modified with 3(2-Thiobenzimidazolyl)propyl Groups for Accumulation

and Voltammetric Measurement of Mercury", Abstracts Book of Inter. Symp. Detec. in HPLC/FIA, 85 (1989).

5 - M. Fátima B. Sousa, Oswaldo E. S. Godinho, L. M. Aleixo, G. Oliveira Neto, Y. Gushikem e J. C. Moreira, "Desenvolvimento de Eletrodos Quimicamente Modificados Utilizando Silica Gel Funcionalizada para Concentração e Determinação Voltamétrica de Mercúrio", Resumos do VI ENQA, 16 (1991).

6 - M. Fátima B. Sousa, Oswaldo E. S. Godinho, L. M. Aleixo e G. Oliveira Neto, "Determinação Indireta de Ions CN^- por Voltametria Anódica de Redissolução Anódica com um Eletrodo de Pasta de Carbono Sensível a Mercúrio(II)" Resumos do 10^o Encontro Regional de Química (Ribeirão Preto), QA19 (1992).

E - PUBLICAÇÕES

1 - M. Fátima B. Sousa, Ulf Schuchardt e J. Augusto R. Rodrigues, "Separação e Identificação dos Constituintes do Bagaço de Cana de Açúcar pelo Processo Organosolv", Ciência e Cultura 38(1) (1986) 181.

2 - Ulf Schuchardt e M. Fátima B. Sousa, "Oxalate as an Intermediate in the Base-Catalyzed Water-Gas Shift Reactions", Fuel 65 (1986) 669.

3 - L. M. Aleixo, M. de Fátima B. Sousa, O. E. S. Godinho. G. de Oliveira Neto, Y. Gushikem e J. C. Moreira, "Development of a Chemically Modified Electrode based on Carbon Paste and Functionalized Silica Gel for Preconcentration and Voltammetric Determination of Mercury(II)", Anal. Chim. Acta, 271 (1993) 143.

A meus pais e meus irmãos,
pelo amor, apoio e
compreensão!

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

(Jeremias 9:23,24)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me capacitado e providenciado as instituições e as pessoas indispensáveis à realização deste trabalho, às quais serei sempre grata:

- O INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP que colocou à disposição todos os seus recursos, materiais e humanos;
- A FAPESP, a CAPES e o FAEP, que me assistiram financeiramente através da concessão de bolsas;
- Os companheiros de laboratório Benjamim, Helena, Graziela, João Roberto, Keila, Sandra, Tereza, Zezé e Zilda, que sempre foram amigos e compreensivos;
- Os Profs. Aleixo e Graciliano que contribuíram com sugestões relevantes;
- Os Profs. Yoshitaka e Moreira que gentilmente forneceram parte da sílica funcionalizada utilizada neste trabalho;
- E especialmente o Prof. Godinho que me orientou com dedicação e amizade.

Título: DESENVOLVIMENTO DE UM ELETRODO DE PASTA DE CARBONO QUIMICAMENTE MODIFICADO PARA PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DETERMINAÇÃO VOLTAMÉTRICA DE MERCÚRIO(II).

Orientador: Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho

Aluna: MARIA DE FÁTIMA BRITO SOUSA

RESUMO

Foi desenvolvido um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado (EPCQM), com 3(2-tiobenzimidazolil)propil-silica gel, com capacidade de pré-concentrar seletivamente, por complexação, ions Hg^{2+} . O mercúrio(II) pré-concentrado foi determinado voltametricamente por redissolução anódica no modo pulso diferencial. A resposta voltamétrica foi avaliada com relação ao tempo de pré-concentração ($t = 15\text{min}$); pH (1,3 - 5,5) e natureza da solução de pré-concentração (HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , HCl , tampão biftalato); composição da pasta (teor de Si-PMBI: 5, 10, 20%); concentração de mercúrio ($1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-5}M$); eletrólito de suporte (KNO_3 , KCl , KNO_3/KCl , $KSCN$, KI , KBr , KCN); possíveis interferentes ($Cu(II)$, $Co(II)$, $Zn(II)$, $Pb(II)$, $Ni(II)$, $Ag(I)$); e outras variáveis. O eletrodo apresentou boa linearidade para $Hg(II)$ na faixa de 4×10^{-7} - $3 \times 10^{-6}M$, com um limite de detecção real de $1,8 \times 10^{-7}M$, para um período de 5 min de pré-concentração, e um desvio padrão relativo, para 6 replicatas, de 6%. Os ions divalentes investigados, presentes numa relação de até 100 vezes a $C_{Hg^{2+}}$ praticamente não interferiram. $Ag(I)$ numa relação 10/1 interferiu significativamente. Este eletrodo também foi avaliado quanto à possibilidade de ser utilizado para a determinação indireta de espécies aniônicas que complexam Hg^{2+} . A espécie escolhida para este estudo foi cianeto. Nas condições adotadas, foi observado uma dependência linear da queda da corrente de pico do mercúrio, com o aumento da concentração de cianeto, na faixa de $0,3$ - $1,9 \times 10^{-6}M$. A estimativa do desvio padrão relativo para 5 medidas foi de 8%. Resultados preliminares para cloreto, demonstraram a viabilidade desta espécie ser determinada em concentrações da ordem de $10^{-3}M$. Um estudo preliminar mostrou a potencialidade da aplicação do EPCQM desenvolvido, para a determinação de constantes de estabilidade de sistemas $Hg(II)$ -Ligante.

Title: DEVELOPMENT OF A CHEMICALLY MODIFIED CARBON PASTE ELECTRODE TO PRECONCENTRATION AND VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF MERCURY(II)

Thesis Supervisor: Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho

Student: MARIA DE FÁTIMA BRITO SOUSA

ABSTRACT

A mercury-sensitive chemically modified carbon paste electrode (CMCPE) based on functionalized silica gel-containing carbon paste was developed. The functional group attached on silica gel surface was 3(2-thiobenzimidazolyl)propyl, which is able to selectively complex mercury ions. Mercury(II) was preconcentrated by complexation at the CMCPE prior to voltammetric measurement by anodic stripping in the differential-pulse mode. The voltammetric response was evaluated with respect to preconcentration time (5 - 45 min); pH (1.3 - 5.5) and the kind of preconcentration solution (HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , biphthalate buffer); paste composition (Si-FMBI content: 5, 10, 20%); mercury concentration (1.0×10^{-7} - 1.0×10^{-5} M); supporting electrolyte (KNO_3 , KCl , KNO_3/KCl , KSCN , KI , KBr , KCN); possible interferences (Cu(II) , Co(II) , Zn(II) , Pb(II) , Ni(II) , Ag(I)); and other variables. The electrode presented good linearity for 4×10^{-7} - 3×10^{-6} M with a real detection limit of 1.8×10^{-7} M, for 5 min preconcentration time, and a relative standard deviation of 6%, for 6 measurements. Divalent ions investigated did not interfere at a 100-fold the mercury concentration. Ag(I) in a concentration ratio of 10/1 showed significant interference. The application of this CMCPE was also evaluated to indirect determination of anionic non-electroactive species which complex Hg^{2+} . Cyanide was the selected specie for this study. A linear dependence of the peak current decrease was observed on increasing the cyanide concentration in the range 0.3 - 1.9×10^{-6} M (8 - 49 $\mu\text{g/l}$), with a standard deviation of 8% for 5 independent measurements. Preliminary results for chloride demonstrated that it is feasible to determine this specie in 10^{-3} M concentration level. A preliminary investigation showed the possibility of applying the CMCPE to determine the stability constants of the Hg(II) -Ligand systems.

ÍNDICE GERAL

RESUMO	i
ABSTRACT	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	vi
ÍNDICE DE TABELAS	ix
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO	01
CAPÍTULO 2 - CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUMAS TÉCNICAS	
VOLTAMÉTRICAS	03
2.1 - Princípios da Voltametria	03
2.2 - Polarografia de Corrente Contínua	04
2.3 - Voltametria de Pulso Diferencial	09
2.4 - Voltametria com Pré-concentração e de	
Redissolução	13
4.1 - Deposição Eletrolítica	14
4.2 - Deposição não Eletrolítica	16
2.1 - Acumulação Adsorptiva sobre	
Eletrodos Convencionais	16
2.2 - Acumulação sobre Eletrodos	
Quimicamente Modificados	18

CAPÍTULO 3 - ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

(EQMs)	20
3.1 - Introdução	20
3.2 - Preparação de EQMs	25
2.1 - Eletrodo Base	25
2.2 - Métodos de Imobilização do Modificador	26
3.3 - Objetivos do Trabalho	28
CAPÍTULO 4 - CONSIDERAÇÕES SOBRE O MERCÚRIO	30
4.1 - Alguns Aspectos da Toxicologia do Mercúrio	30
4.2 - Determinação de Mercúrio Através de Métodos Voltamétricos	33
CAPÍTULO 5 - PARTE EXPERIMENTAL	40
5.1 - Equipamentos	40
5.2 - Reagentes e Soluções	41
5.3 - Procedimento Experimental	43
3.1 - Preparação do Eletrodo de Trabalho	43
3.2 - Voltametria Cíclica	44
3.3 - Otimização das Condições de Trabalho do EPCQM ...	44
3.4 - Estudo de Interferentes	46
4.1 - Cátions Metálicos	46
4.2 - íons Cianeto	47
4.3 - íons Cloreto	47
3.5 - Limpeza do Material	47

CAPÍTULO 6 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6.1 - Introdução	49
6.2 - Caracterização Eletroquímica do Eletrodo Modificado	51
6.3 - Definição dos Parâmetros Operacionais	54
3.1 - Sentido da Varredura de Potencial	55
3.2 - Regeneração da Superfície	57
3.3 - Geometria do Eletrodo	57
6.4 - Otimização das Condições Experimentais para Determinação de Hg(II)	58
4.1 - Potencial Inicial	58
4.2 - Tempo de Permanência ao Potencial Inicial	58
4.3 - pH da Solução de Acumulação	59
4.4 - Tempo de Acumulação	61
4.5 - Concentração do Agente Modificador	63
4.6 - Concentração de Hg(II)	65
6.5 - Estabilidade do EPCQM	69
6.6 - Efeito de Outros Cátions Metálicos	70
6.7 - Avaliação do Efeito de Ânions Complexantes como Eletrólitos de Suporte	72
7.1 - Avaliação Preliminar da Viabilidade do EPCQM para a Determinação de Constantes de Estabilidade	76
6.8 - Avaliação do Efeito de Ânions Complexantes na Solução de Acumulação	83
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES	89
CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Representação esquemática de um polarograma de corrente contínua de um processo de redução (varredura catódica)	05
Figura 2.2	Forma da onda de tensão no modo pulso diferencial.	09
Figura 2.3	Representação esquemática de um voltamograma de pulso diferencial	10
Figura 2.4	Decaimento das correntes capacitiva e faradaica com a duração do pulso	12
Figura 3.1	Representação esquemática do eletrodo de trabalho.	43
Figura 6.1	Voltamogramas Cíclicos repetitivos obtidos com um EPCQM com 10% de Si-PMBI, em KNO_3 0,01M/KCl 3mM: (a) na ausência; e (b) na presença de Hg^{2+} (0,4 mg/l)	52
Figura 6.2	Voltamograma de Pulso Diferencial obtido com um CMCPE (10% de Si-PMBI) em KNO_3 10^{-2} M/KCl 3mM, após 5 min de pré-concentração em uma solução 0,4 mg/l de Hg^{2+} a pH 3,0 (ajustado com ácido nítrico).	56

- Figura 6.3 Efeito do pH da solução de pré-concentração sobre o sinal voltamétrico de redissolução do mercúrio. 60
- Figura 6.4 Evolução da corrente de pico de redissolução do mercúrio, em KNO_3 $10^{-2}\text{M}/\text{KCl}$ 3mM, como função do tempo de pré-concentração, a pH 4,0 em HNO_3 . 62
- Figura 6.5 Voltamogramas de Pulso Diferencial em KNO_3 $10^{-2}\text{M}/\text{KCl}$ 3 mM para diferentes concentrações de Hg^{2+} , após 5 min de pré-concentração a pH 3,0, ajustado com HNO_3 : (a) 0,2; (b) 0,4; (c) 0,6; (d) 0,8 mg/l. 66
- Figura 6.6 Efeito da concentração de Hg(II) sobre a corrente de pico. 67
- Figura 6.7 Voltamogramas de Pulso Diferencial em KNO_3 $10^{-2}\text{M}/\text{KCl}$ 3mM para: (a) mercúrio; (b) mercúrio na presença de prata, 1/10; (c) mercúrio na presença de cobre, 1/100; e (d) cobre na solução de medida. 72
- Figura 6.8 Dependência, da corrente de pico de redissolução de mercúrio em KSCN 10^{-2}M , com a concentração de Hg^{2+} na solução de acumulação a pH 4,0, ajustado com HClO_4 . 76

- Figura 6.9 Variação do potencial de pico de redissolução do mercúrio com o logaritmo da constante de estabilidade (β_4) do complexo de mercúrio(II), que se forma no respectivo meio de redissolução. 77
- Figura 6.10 Voltamograma cíclico repetitivo com o EPCQM para mercúrio em solução de KSCN 10^{-2} M. 81
- Figura 6.11 Variação do potencial de pico de redissolução do mercúrio com a concentração de KSCN, como eletrólito de suporte. 83
- Figura 6.12 Variação da corrente de pico do mercúrio em KSCN 10^{-2} M, com a concentração de íons cianeto na solução de acumulação a pH 4.0 em HClO₄. 85
- Figura 6.13 Variação da corrente de pico de redissolução do mercúrio em KCl 10^{-2} M, com a concentração de íons cloreto na solução de acumulação, a pH 3,0 em HClO₄. 88

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 3.1	EQMs utilizados para pré-concentrar e determinar voltametricamente vários analitos.	21
Tabela 4.1	Análise de Mercúrio(II) em diversas matrizes através de Voltametria de Redissolução.	35
Tabela 6.1	Efeito da natureza da solução de acumulação a pH 3,0 sobre a corrente de pico de redissolução do mercúrio em KNO_3 $10^{-2}\text{M}/\text{KCl}$ 3mM.	61
Tabela 6.2	Variação da velocidade de complexação em função da concentração de Hg^{2+} e do tempo de acumulação.	63
Tabela 6.3	Variação da corrente de pico de redissolução do mercúrio com o teor de Si-PMBI no EPCQM.	64
Tabela 6.4	Determinação de mercúrio(II) em amostras padrão.	69
Tabela 6.5	Efeito da presença de outros cátions metálicos na resposta voltamétrica do mercúrio em KNO_3 $10^{-2}\text{M}/\text{KCl}$ 3 mM.	71

Tabela 6.6	Efeito do eletrólito de suporte sobre o potencial e a corrente de pico anódica do mercúrio.	74
Tabela 6.7	Efeito da amplitude do pulso sobre a corrente e o potencial de pico anódico do mercúrio em KSCN $10^{-2}M$.	75
Tabela 6.8	Valores de $\log\beta_4$ obtidos experimentalmente, e encontrados na literatura, para alguns ligantes anônicos que complexam Hg^{2+} .	79
Tabela 6.9	Efeito da concentração de KSCN na solução de medida, sobre a corrente e o potencial de pico de redissolução do mercúrio.	82
Tabela 6.10	Determinação de CN^- em amostra padrão.	86

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A relevância da Voltametria, não apenas de um ponto de vista teórico, mas também, como um manancial de técnicas experimentais de crescente potencial prático, pode ser inferida do expressivo número de artigos publicados nos últimos 20 anos envolvendo sua aplicação. Como resultado dos avanços na teoria e na instrumentação, esta técnica eletroquímica se torna a cada dia uma ferramenta mais simples e mais poderosa seja para estudos fundamentais, tais como investigações detalhadas de processos de eletrodos e seus mecanismos, seja para a análise de traços. Especial menção deve ser feita à Voltametria de Redissolução que tem se destacado como uma das técnicas eletroanalíticas mais sensíveis para a análise de traços.

A Voltametria de Redissolução Anódica (VRA) convencional consiste de uma etapa inicial de pré-concentração, durante a qual o analito é eletrodepositado à superfície do eletrodo de trabalho, sob condições controladas, e de uma etapa subsequente de medida voltamétrica na qual o analito é redissolvido¹. Embora seja muito sensível para a determinação de traços de metais, sua aplicação prática a amostras reais é muitas vezes limitada pela presença de interferentes que são eletroliticamente co-depositados com a espécie alvo; além disso, um grande número de íons metálicos de interesse analítico, cujos potenciais de

deposição (redução) são muito negativos, não podem ser determinados por esta técnica da maneira como ela é convencionalmente praticada.

Visando superar estas limitações, nos últimos anos, e cada vez mais, tem sido adotado um processo alternativo (não eletrolítico) de acumulação do analito, com base em interações químicas deste com o eletrodo. Para este propósito tem se utilizado Eletrodos Quimicamente Modificados (EQMs), em cujas superfícies se encontram espécies químicas capazes de se ligar ao analito, este podendo ser inclusive uma espécie eletroinativa² ou um composto orgânico³⁻⁵. O processo de acumulação pode ocorrer via complexação¹⁻⁹, adsorção^{10,11}, troca iônica¹²⁻¹⁴ ou ligação covalente^{4,5}. O analito assim pré-concentrado pode então ser determinado por uma técnica voltamétrica apropriada.

CAPÍTULO 2

CONSIDERAÇÕES SOBRE ALGUMAS TÉCNICAS VOLTAMÉTRICAS

2.1-PRINCÍPIOS DA VOLTAMETRIA

A voltametria compreende um conjunto de técnicas eletroquímicas em que se estudam as relações corrente-tensão durante uma eletrólise, em micro-escala, que se desenvolve em uma célula eletrolítica apropriada, submetida a uma varredura de potencial. Esta célula é composta de um eletrodo polarizável (eletrodo de trabalho), geralmente construído de um material inerte, onde a espécie eletroativa de interesse é eletrolizada); um eletrodo de referência (por ex. eletrodo de calomelano saturado ou eletrodo de prata/cloreto de prata). Na maioria das vezes também um eletrodo auxiliar, em geral um fio de platina. Estes eletrodos se encontram imersos em uma solução da espécie eletroativa de interesse, diluída num meio adequado contendo um excesso de um eletrólito inerte (eletrólito de suporte). A função deste eletrólito de suporte é, além de reduzir a resistência do meio, também conduzir a maior parte da corrente, impedindo a migração da espécie alvo para o eletrodo de trabalho, caso esta seja eletricamente carregada¹.

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

apropriado de registro, dando origem a uma curva corrente-tensão chamada voltamograma¹⁵.

Pode-se distinguir entre técnicas voltamétricas que utilizam eletrodos de trabalho estacionário, e aquelas com eletrodos não-estacionários. Entende-se por eletrodo não estacionário aquele cuja superfície é periódica e/ou continuamente renovada durante a eletrólise. Assim qualquer influência de uma possível contaminação torna-se virtualmente negligenciável; trata-se portanto de um eletrodo dinâmico. Dentro do conjunto de técnicas que utilizam este tipo de eletrodo, a classe que faz uso de um eletrodo gotejante de mercúrio (egm), chamada Polarografia, é sem dúvida a mais importante, e é aplicada principalmente à análise de espécies redutíveis¹⁶.

2.2-POLAROGRAFIA DE CORRENTE CONTÍNUA

A Polarografia de Corrente Contínua clássica foi a precursora das demais técnicas voltamétricas. Desenvolvida no início dos anos 20 pelo Prof. Jaroslav Heyrovsky da Charles University em Praga, deu a ele o Prêmio Nobel de Química em 1959.

Nesta técnica o potencial é aplicado à célula eletrolítica na forma de uma rampa linear que varia lentamente com o tempo (2-5 mV/s). A corrente, da ordem de microampere, desenvolvida no eletrodo de trabalho (egm), como consequência de um processo de eletrólise (oxidação ou redução) da espécie eletroativa em

solução, é medida e registrada como função do potencial, continuamente durante a vida de cada gota, e atinge um valor limite (i_l) que depende da concentração do analito (C_A): $i_l = kC_A$; onde k é uma constante. O voltamograma obtido recebe o nome específico de polarograma, e assume a forma sigmoidal chamada onda polarográfica (ou voltamétrica) (Fig. 2.1)¹⁵.

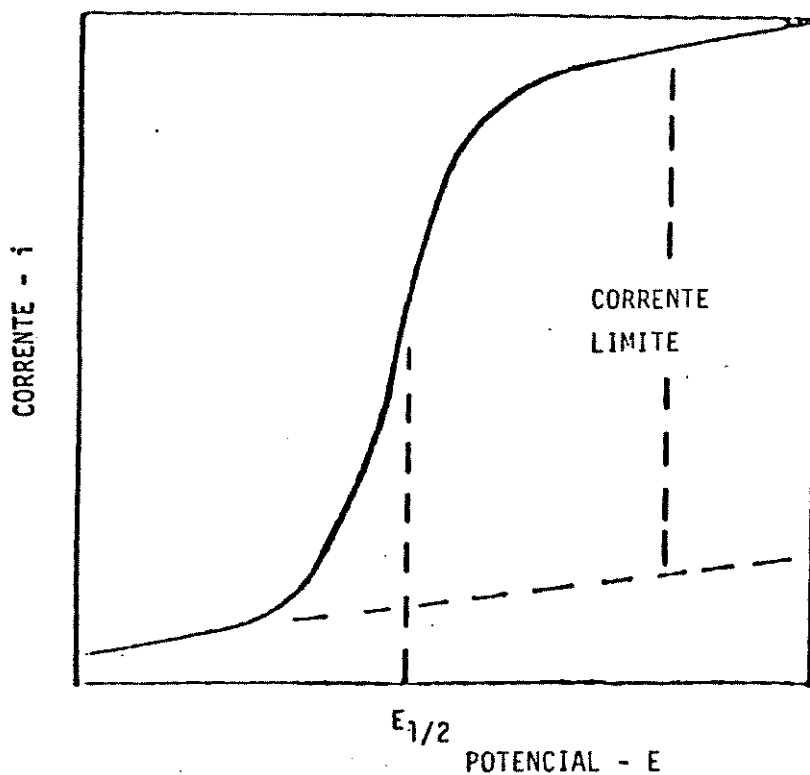


Figura 2.1 - Representação esquemática de um polarograma de corrente contínua de um processo de redução (varredura catódica).

A velocidade da eletrólise pode ser governada por uma variedade de processos, entre outros: difusão, adsorção, cinética de uma reação química ou da transferência de elétrons,

Consequentemente a magnitude da corrente limite será: a) controlada por difusão, quando a difusão devida a um gradiente de concentração que se estabelece entre a superfície do eletrodo e o corpo da solução é o fator determinante da velocidade da eletrólise; b) cineticamente controlada, quando o fator que determina a velocidade é cinético; c) controlada por adsorção, quando um processo envolvendo este fenômeno é a etapa determinante da reação de eletrodo; etc¹⁷.

Em um processo controlado por difusão a relação entre a corrente limite e a concentração do analito é dada pela equação deduzida por Ilkovic:

$$I_d = 607nD^{1/2} C_m^{2/3} t^{1/6} .$$

onde:

I_d - corrente de difusão média, em μA , durante a vida de uma gota;

n - número de elétrons envolvidos na eletrólise de um mol da espécie eletroativa;

D - coeficiente de difusão da espécie eletroativa, expresso em cm^2/s

C - concentração do analito em $mmol/dm^3$

m - taxa de escoamento de mercúrio, em mg/s

t - tempo de vida da gota em segundos.

O potencial em que a corrente desenvolvida é igual à metade da corrente limite é chamado de potencial de meia-onda ($E_{1/2}$), e em alguns casos seu valor é estreitamente relacionado ao potencial redox padrão E^0 . Em geral o valor de $E_{1/2}$ é uma

característica da espécie eletroativa e da composição da solução de medida¹⁸.

Na realidade, a corrente faradaica (corrente resultante de um processo de transferência de elétrons, que recebe este nome porque obedece à Lei de Faraday) devida à eletrólise da espécie de interesse, não é a única componente da corrente total fluindo através do sistema. A corrente medida é a somatória das contribuições também de outras fontes. Tais fontes incluem as correntes resultantes de processos que não envolvem transferência de elétrons (processos não-faradaicos), de reações redox de outras espécies em solução (impurezas eletroativas) e também correntes de fundo ou ruídos, devidas ao próprio equipamento. Entre os processos não-faradaicos, o mais importante é o carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica, formada na interface eletrodo-solução. Esta dupla camada elétrica se comporta de modo análogo a um capacitor, dando origem à chamada corrente capacitiva¹⁹.

Visto que a corrente real que é medida contém outras componentes além da corrente faradaica de interesse, ocorre que em soluções muito diluídas do analito ($<10^{-4}M$), a contribuição desta corrente faradaica pode ser completamente encoberta, principalmente pela corrente capacitiva. Portanto o polarograma de corrente contínua obtido nestas condições é de difícil, senão impossível, interpretação analítica²⁰.

Esta situação evidenciou a necessidade de desenvolvimento de técnicas capazes de fazer a discriminação entre a corrente

faradaica de interesse e os demais sinais, em especial a corrente capacitiva. Esta necessidade foi a alavanca que impulsionou o avanço teórico e técnico da voltametria, pois a capacidade de uma técnica particular, de discriminar a corrente capacitiva e minimizar, ou mesmo eliminar, seus efeitos, é o fator que, em princípio, determina o limite de detecção ou a sensibilidade desta técnica.

Portanto, pouco a pouco, foram introduzidas importantes modificações com o objetivo de superar as dificuldades inerentes à polarografia de corrente contínua clássica: baixa sensibilidade, resolução pobre, velocidade de varredura baixa, em certos casos falta de nitidez da onda polarográfica (devida ao seu aspecto serrilhado, função das oscilações da corrente, provocadas pelo contínuo crescimento e queda da gota), etc.. Estas modificações abrangeram desde a forma e a velocidade da varredura de potencial, a maneira de ler e registrar a corrente, a dinâmica da solução e do eletrodo de trabalho, a natureza deste eletrodo, até a introdução de etapas de pré-concentração do analito à sua superfície, antes da varredura de potencial. A cada modificação surgia uma nova variante da técnica original.

Dentre a grande variedade de técnicas voltamétricas modernas, a Voltametria de Pulso Diferencial e a Voltametria de Redissolução têm alcançado um elevado índice de aplicação analítica e foram utilizadas neste trabalho em particular. Ambas serão sucintamente abordadas a seguir.

2.3-VOLTAMETRIA DE PULSO DIFERENCIAL

Esta técnica foi desenvolvida originalmente para o egm por Barker e Gardner em 1960, como uma modificação da incipiente voltametria de onda quadrada. Como mostra a Figura 2.2 o potencial aplicado é o produto da superposição periódica de pulsos de amplitude constante (5-100 mV) à uma rampa de potencial de corrente contínua que cresce (ou decresce) lentamente com o tempo (2-10 mV/s). O pulso é repetido a intervalos de 0,2-5 segundos e tem a duração de 40 a 60 ms^{20,21}.

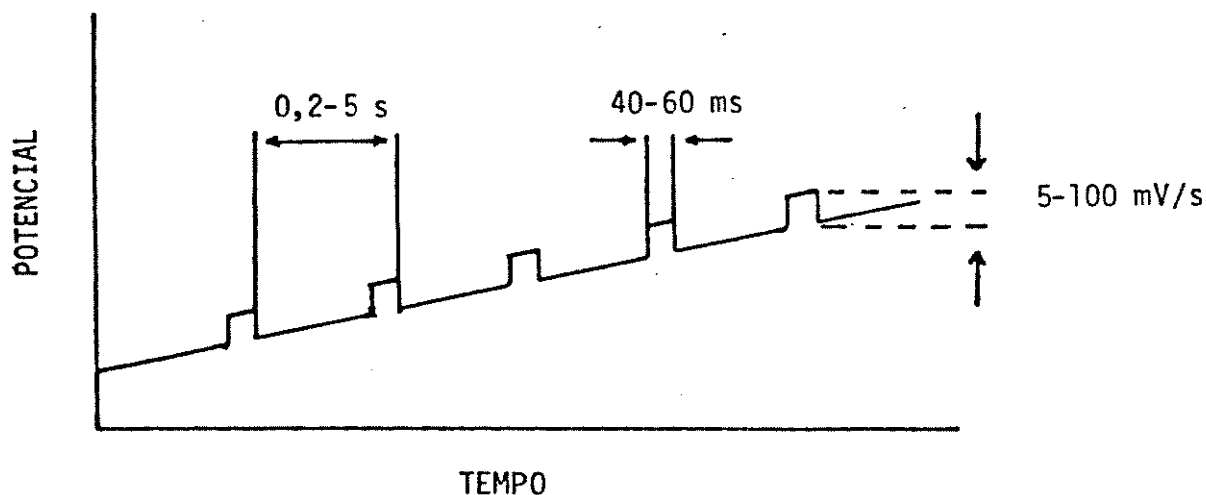


Figura 2.2 - Forma da onda de tensão no modo pulso diferencial.

A medida da corrente é feita em dois pontos a cada pulso, consecutivamente: um imediatamente antes (15-20 ms) da aplicação do pulso e outro próximo ao fim deste. No primeiro ponto de amostragem a corrente é equivalente àquela que seria obtida com a voltametria de corrente contínua clássica. A primeira corrente

é subtraída da segunda através de recurso instrumental. A diferença (da ordem de nanoampere), é amplificada e registrada como uma função da rampa de varredura linear, dando origem a um voltamograma do tipo derivativo (em forma de pico; Fig. 2.3), cuja altura (ou área) é diretamente proporcional à concentração do analito¹⁷.

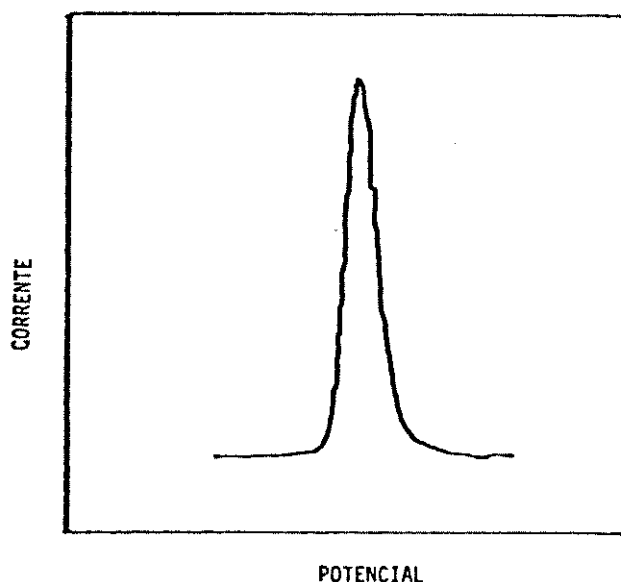


Figura 2.3 - Representação esquemática de um voltamograma de pulso diferencial.

O potencial de pico (E_p) é uma característica da espécie que está sofrendo eletrólise, e também do meio (pH, natureza do tampão e do eletrólito de suporte, temperatura, etc.). É importante frisar que o potencial de pico não é igual ao potencial de meia-onda. A diferença entre E_p e $E_{1/2}$ é dependente

da técnica de excitação aplicada, e só pode ser prevista para sistemas reversíveis, para os quais:

$$\Delta E_p = \frac{\Delta E_{1/2} - \Delta E}{2}$$

onde ΔE = amplitude do pulso²².

Além de estar relacionada à concentração do analito, a altura do pico também é função da amplitude do pulso aplicado: quanto maior a amplitude maior a sensibilidade. Por outro lado, valores mais altos de amplitude afetam de forma negativa a resolução de picos vizinhos porque estes ficam mais largos. Um valor típico de amplitude, adotado para VPD, é 50 mV, pois a esse valor existe uma relação favorável entre sensibilidade e resolução.

A principal vantagem desta técnica é o baixo limite de detecção que pode ser alcançado com ela: dependendo do analito entre 10^{-7} e 10^{-8} M. Uma outra característica também vantajosa é a curva em forma de pico, que oferece maior segurança na medida da corrente e na localização do potencial de pico²³.

A diferenciação entre as correntes capacitiva e faradaica que esta técnica permite, é o fator responsável pelo significativo aumento na sensibilidade que ela apresenta comparada à Voltametria de Corrente Contínua. A súbita variação no potencial, resultante da aplicação do pulso, faz com que ocorra simultaneamente uma brusca alteração na corrente que flui através do eletrodo de trabalho, cujas principais componentes são a corrente capacitiva (i_c) e a corrente

faradaica (i_f). A Figura 2.4 mostra que estas duas correntes decaem com o tempo, durante o pulso, mas a primeira cai mais rapidamente de forma exponencial e se aproxima de zero no final do pulso ($i_c \propto e^{-t/RC_d}$ e $i_f \propto t^{1/2}$; onde t é o tempo, R a resistência e C_d a capacidade diferencial). Consequentemente a corrente total, medida próxima ao final de cada pulso, é devida principalmente ao processo faradaico. Como a corrente capacitiva nos dois pontos de amostragem (antes e ao fim do pulso) é aproximadamente a mesma, a diferença entre as duas leituras é essencialmente faradaica^{18,24}.

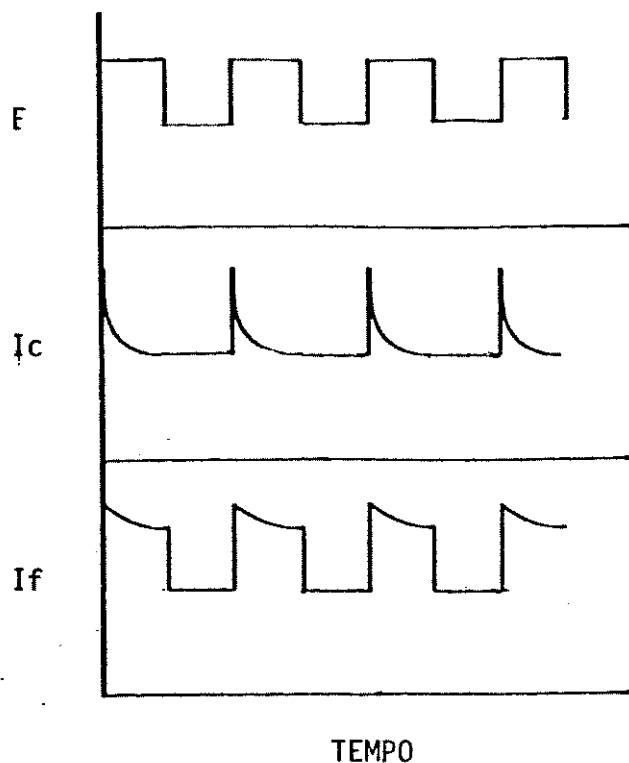


Figura 2.4 - Decaimento das correntes capacitiva e faradaica com a duração do pulso.

2.4-VOLTAMETRIA COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO E DE REDISSOLUÇÃO

Os métodos voltamétricos com pré-concentração são aqueles que incluem uma etapa inicial (eletrolítica ou não) para acumular o analito à superfície do eletrodo de trabalho, antes de submetê-lo à varredura de potencial. Esta etapa de pré-concentração, pode ser efetivamente considerada como uma "extração", durante a qual o analito é acumulado à superfície do eletrodo, sob condições hidrodinâmicas reprodutíveis, a uma concentração muito mais alta (da ordem de 10 a 1000 vezes) do que aquela em que existe originalmente em solução. Após um período de tempo precisamente controlado, o analito depositado é então determinado por um procedimento voltamétrico qualquer (varredura linear, pulso diferencial, voltametria cíclica, onda quadrada, etc.). Durante esta etapa, se o analito é redissolvido, isto é, liberado para a solução), a técnica recebe o nome de "Voltametria de Redissolução"²¹.

Como já foi mencionado, a sensibilidade das técnicas voltamétricas é diretamente proporcional à razão corrente faradaica(i_f)/corrente capacitiva(i_c). Em geral esta relação tem sido favorecida por meio de algum mecanismo que possibilite a discriminação da corrente capacitiva, embora em certos casos, como em voltametria de pulso por exemplo, o aumento da sensibilidade seja devido também à obtenção de correntes faradaicas maiores. A relação extremamente favorável, entre i_f e i_c , associada aos métodos com pré-concentração, resulta quase

somente da capacidade que têm de aumentar significativamente a corrente faradaica; enquanto a componente capacitiva é mantida em geral, aos níveis do procedimento adotado para a medida voltamétrica.

2.4.1-DEPOSIÇÃO ELETROLÍTICA

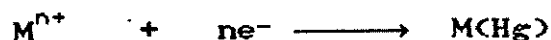
Quando a pré-concentração ocorre via eletrodeposição, é aplicado ao eletrodo de trabalho por um tempo preciso, um potencial específico constante, que provoca a eletrólise, à superfície eletródica, do analito ou de outra espécie (incluindo o material do próprio eletrodo) que reagirá com este. O eletrodo pode ser de diversos materiais, tais como mercúrio, ouro, prata, platina e carbono em várias formas (vítreo, pasta, fibra, etc.). O eletrodo de gota pendente de mercúrio (egpm), que consiste, na maioria das vezes, de uma gota de mercúrio suspensa na extremidade de um capilar, é muito usado em métodos com deposição eletrolítica. Também tem grande aceitação o eletrodo de filme de mercúrio (efm), que é obtido por meio da eletrodeposição de uma camada muito fina de mercúrio sobre um suporte condutor inerte (carbono vítreo, platina, ouro, etc.)¹⁸.

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

Na redissolução anódica, aplicável quase exclusivamente à análise de traços de metais, o eletrodo de trabalho comporta-se como um catodo durante a etapa de deposição, quando o íon metálico é reduzido a potenciais cerca de 300 a 500 mV mais negativos que o potencial de meia-onda; e como um anodo durante a redissolução, com o analito sendo oxidado de volta à solução^{18,20}.

As reações de eletrodo, em um eletrodo de mercúrio, usado para a determinação de metais que formam amálgamas, e em eletrodos sólidos, usados para a análise de íons com potenciais redox positivos, são respectivamente:

a) na fase de deposição

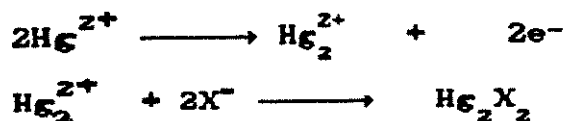


b) na fase de redissolução



Quando a redissolução ocorre na direção catódica o eletrodo de trabalho tem o comportamento de um anodo durante a deposição e de um catodo na redissolução. Vários analitos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo tióis^{25,26} e íons haletos^{27,28} respectivamente, capazes de formar sais insolúveis com os íons

Hg_2^{2+} eletrogerados, têm sido determinados por redissolução catódica em um egpm. Para haletos (X^-), por exemplo, as reações envolvidas na etapa de deposição podem ser representadas como:



E na redissolução:



2.4.2-DEPOSIÇÃO NÃO ELETROLÍTICA

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

2.4.2.1-ACUMULAÇÃO ADSORTIVA SOBRE ELETRODOS CONVENCIONAIS

Para que o analito seja pré-concentrado por adsorção é necessário que possua propriedades surfactantes. Neste tipo de acumulação o analito não reage com o material do eletrodo e não

há transferência de carga durante a pré-concentração. Além de compostos orgânicos^{29,30} e moléculas biologicamente importantes^{31,33}, esta técnica pode ser aplicada para a determinação de íons metálicos^{34,37}, a partir da formação e acumulação de complexos metálicos tensoativos. A adsorção de complexos metálicos é conveniente quando a formação de amálgama é difícil. Ultimamente esta metodologia tem sido muito utilizada em estudos de especiação de metais a nível de traços^{38,40}. A deposição do analito à superfície do eletrodo, é função de vários parâmetros tais como solvente, material do eletrodo, força iônica, pH, potencial, temperatura e transporte de massa⁴¹. Os limites de detecção alcançados quando se aplica este tipo de pré-concentração, são da ordem de 10 a 100 vezes mais baixos que os obtidos na voltametria direta em solução.

De um modo geral o egpm é utilizado para a determinação de substâncias redutíveis, enquanto eletrodos de platina, de pasta de carbono e grafite impregnado com parafinas, são empregados para medir espécies oxidáveis.

A pré-concentração de certos analitos orgânicos hidrofóbicos⁴² em eletrodos de pasta de carbono, envolve um processo de acumulação extrativo. Como a pasta de carbono consiste de uma mistura de grafite em pó com um líquido orgânico aglutinante (Nujol, Silicone, Vaselina, etc.), existe sempre a possibilidade de algum composto orgânico eletroativo ser extraído pela pasta, devido à sua solubilidade na fase orgânica.

2.4.2.2-ACUMULAÇÃO SOBRE ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

A pré-concentração do analito à superfície de eletrodos quimicamente modificados se fundamenta na capacidade de tais eletrodos de formar ligações químicas, se não específica pelo menos seletivamente, com a espécie de interesse, sob condições controladas. Este fenômeno resulta da presença de um agente modificador da superfície do eletrodo (reagente químico específico), em geral um ligante que apresente grande afinidade pelo analito⁶⁻⁹ ou um trocador iônico (resina¹⁴ ou polieletrólito⁴³), deliberadamente introduzido, seja por adsorção, ligação covalente, cobertura polimérica ou simples mistura com o material do eletrodo (vide Tabela 3.1 e item 3.2.2). O analito, podendo ser inclusive uma espécie eletroinativa² ou um composto orgânico⁴, se liga ao agente modificador por complexação⁸, troca iônica¹², ligação covalente⁵ ou mesmo adsorção¹⁰. O sinal voltamétrico pode inclusive ser devido a um processo redox do próprio agente modificador⁴⁴.

A funcionalização adequada da superfície resulta em significativos aumentos da sensibilidade e/ou seletividade da medida eletroanalítica como um todo. Limites de detecção da ordem de 10^{-11} M já foram obtidos. Cheek e Nelson⁴⁵, utilizaram um eletrodo de pasta de carbono contendo EDTA para pré-concentrar e determinar por redissolução anódica, no modo pulso diferencial, íons Ag^+ a concentrações tão baixas quanto 10^{-11} M.

A obtenção de resultados satisfatórios, quando da aplicação de EQMs, requer além da reprodutibilidade a) do método para a modificação da superfície, e b) da reação entre o analito e o modificador; também uma metodologia conveniente para regenerar a superfície (remover o analito) depois da medida voltamétrica.

CAPÍTULO 3

ELETRODOS QUIMICAMENTE MODIFICADOS

3.1-INTRODUÇÃO

Desde sua concepção há quase 20 anos, os EQMs têm sido objeto de crescente interesse por parte de um grande número de pesquisadores. Muitos artigos descrevendo a utilização deste tipo de eletrodo têm sido publicados. É importante lembrar que além da eletroanálise, que é uma das áreas mais ativas, a aplicação de EQM tem se expandido em outras direções, incluindo estudos básicos de eletrocatalise^{46,47}, de cinética de transferência de elétrons⁴⁸, de permeação de membranas^{49,50}; síntese eletroorgânica^{51,52}; etc..

Na permanente busca por maior sensibilidade e/ou seletividade, nos últimos anos muitos químicos eletroanalíticos têm explorado o uso de EQM. Sensibilidades mais altas podem ser obtidas por pré-concentração do analito ou por eletrocatalise, sendo que a aplicação de qualquer um destes princípios resulta em inerente aumento da seletividade. Ganhos adicionais neste item podem ser obtidos pela utilização de coberturas poliméricas (membranas) que bloqueiam o acesso, à superfície do eletrodo, de espécies interferentes.

A Tabela 3.1 é um resumo de alguns trabalhos descritos na literatura envolvendo a utilização de EQM para pré-concentrar e

determinar voltametricamente vários analitos. Embora como já mencionado, a utilização de EQMs em eletroanálise não seja restrita à pré-concentração (podendo inclusive visar a eletrocatalise ou especificamente a exclusão de interferentes), no contexto desta Tabela apenas esta aplicação será considerada.

Tabela 3.1 - EQMs utilizados para pré-concentrar e determinar voltametricamente vários analitos.

Eletrodo base	Método de Modificação	Espécie Determinada	Limite de Detecção	Ref. (ano)
Pasta de carbono	Amidização do grafite com dietilenotriamina	Ag(I) (Complex.) ^a (Red.; VC) ^c (Varr. Ano.) ^d	$1 \times 10^{-11} M$ (40min) ^b	45 (1978)
Platina	Adsorção de alilamina a partir de uma solução 5%	Ferroceno carboxialdeído Lig. Covalente Pulso Dif. Varr. Ano.	$10^{-7} M$ (5min)	4 (1980)
Platina	Adsorção de poli(4-vinilpiridina) a partir de uma solução 4% em metanol	Cr(VI) Troca Iônica Red.; VC Varr. Cat.	$10^{-8} M$ (1min)	53 (1983)
Pasta de carbono	Adição de resina trocadora de cátion tipo Dowex	Cu(II) Troca Iônica Pulso Dif. Varr. Cat.	$2 \times 10^{-6} M$ (10min)	54 (1984)

Tabela 3.1 - (continuação)

Eletrodo base	Método de Modificação	Espécie Determinada	Límite de Detecção	Ref. (ano)
Carbono vítreo	Silanização da superfície com formação de $\begin{array}{l} -O \\ -O \backslash \\ -O-Si(CH_2)_3NHCOCOOH \\ -O / \end{array}$	Cu(II) Complexação Red.; Pulso Dif. Varr. Ano.	10^{-9} g/ml (10min)	55 (1984)
Pasta de carbono	Adição de dimetilglioxima ao grafite da pasta por adsorção	Ni(II) Complexação Pulso Dif. Varr. Cat.	$0.05 \mu M$ (4min)	6 (1986)
Pasta de carbono	Mistura da alga <i>Eisenia bicyclis</i> com o Nujol da pasta	Cu(II) Troca Iônica Pulso Dif. Varr. Cat.	$2 \times 10^{-6} M$ (10min)	56 (1988)
Pasta de carbono	Mistura de éter de coroa ao grafite da pasta	Hg(II) Complexação Red.; VC	$2 \times 10^{-6} M$ (2min)	57 (1988)
Pasta de carbono	Mistura de zeólita (Linde 4.A-Union Carbide) com componentes da pasta	Ag(I) Troca Iônica Pulso Dif. Varr. Cat.	$0,2 mg/l$ (5min)	12 (1988)
Grafite-epóxi	Mistura de resina Dowex CGC-241 (poli-estireno sulfonatado) com os componentes do eletrodo base	Cu(II) Troca Iônica Pulso Dif. Varr. Cat.	$2 \times 10^{-6} M$ (10min)	13 (1989)
Pasta de carbono	Mistura de lipídeos à pasta	celiptium Adsorção Pulso Dif. Varr. Ano.	2×10^{-10} (3min)	10 (1990)

Tabela 3.1 - (Continuação)

Elétrodo base	Método de Modificação	Espécie Determinada	Limite de Detecção	Ref. (ano)
Platina	Cobertura <i>in situ</i> por um filme poli-catiónico de $[Ru(v-bpy)_3]^{2+}$ eletropolimerizado ao qual foram incorporados ligantes orgânicos por Troca Iônica	Cu(I) Complexação Pulso Dif. Varr. Ano.	$5 \times 10^{-8} M$ (10min)	7 (1990)
Pastilha carbono	Mistura de difenilcarbazona ao pó de grafite	Hg(II) Complexação Red.; Pulso Dif. Varr. Ano.	$5 \times 10^{-8} M$ (10min)	58 (1990)
Pasta de carbono	Mistura de ciclohexilbutirato de cobalto(II) aos componentes da pasta	Cistena Complexação V.L.R. Varr. Ano.	$2 \times 10^{-9} M$ (2min)	59 (1991)
Pasta de carbono	Adsorção de 1(2-piridilazo)-2-naftol no grafite da pasta	Bi(III) Complexação Red.; Pulso Dif. Varr. Ano.	$10^{-10} M$ (1min)	60 (1991)
Pasta de carbono	Mistura de disulfeto de di-8-quinolina com os componentes da pasta	Cu(II) Complexação Pulso Dif. Prog. Varr. Cat.	$8 \times 10^{-10} M$ (5min)	8 (1991)
Pasta de carbono	Adição de 2,2-bipiridila e solução de Nafion ao grafite, por quimisorção	Co(II) Complexação Pulso Dif. Varr. Ano.	$3 \times 10^{-7} M$ (5min)	43 (1991)

Tabela 3.1 - (continuação)

Eletrodo base	Método de Modificação	Espécie Determinada	Limite de Detecção	Ref. (ano)
Carbano vítreo	Cobertura com um filme de Nafion contendo éter de coroa, a partir de uma solução alcoólica	Hg(II) Complexação Red.; VC	$1 \times 10^{-9} M$ (5min)	61 (1991)
Pasta de carbono	Adição, por quimisorção de 2,2-biquinolina ao grafite da pasta	Cu(I) Complexação Pulso Dif. Varr. Ano.	1nM (2min)	62 (1992)

- (a) - Natureza da interação química entre o analito e o modificador.
 (b) - Tempo de pré-concentração referente ao Limite de detecção.
 (c) - Procedimento voltamétrico adotado: Red. (Redissolução); VC (Voltagemétrica Cíclica); Pulso Dif. (Pulso Diferencial); VLR (Varredura Linear Rápida)
 (d) - Sentido da varredura de potencial: Varr. Ano. (varredura anódica); Varr. Cat. (varredura catódica).

Em análise de traços de metais, os EQMs podem, a princípio, ser utilizados também para estudos de especiação^{7,58} isto é, a determinação da concentração de um dado íon e a identificação das formas em que este é encontrado. Isto é possível porque a análise com estes eletrodos abrange não apenas os íons livres, mas também aqueles liberados gradualmente de complexos, por dissociação, durante a etapa de concentração. A fração lábil, incluindo o íon metálico livre mais o metal complexado que pode se dissociar rapidamente (em comparação com a escala de tempo do experimento), pode ser controlada pelo poder de ligação do agente modificador e pelo tempo de acumulação.

Estudos desta natureza são de grande importância em análises de amostras ambientais. Isto porque uma grande variedade de íons metálicos são tóxicos mesmo a níveis de concentração muito baixos e, além disso, a toxicidade de tais íons, com frequência, depende sobremaneira da forma, física e química, em que são encontrados no ambiente. Portanto o metal ligado, lábil, determinado por EQMs pode refletir a toxicidade do mesmo.

3.2-PREPARAÇÃO DE EQM

A utilização de EQM é uma área em franco desenvolvimento, e a cada dia novos métodos de preparação são descritos, aqui será feita apenas uma breve abordagem deste tópico, procurando-se dar uma visão bem geral dos métodos de preparação mais comuns.

3.2.1-ELETRODO BASE

A escolha do material para o eletrodo base, cuja superfície sofrerá a modificação, é um aspecto muito importante da preparação de EQM. Este substrato deve apresentar características eletroquímicas apropriadas e também ser adequado para o método de imobilização do agente modificador. Entre os materiais mais convencionais estão ouro, platina, carbono vítreo, mercúrio na forma de filme e pastas de carbono. Carbono vítreo reticulado, fibras de carbono, material plástico condutor

e vidros condutores, estão incluídos entre os substratos menos usuais⁶³.

O carbono na forma de grafite é um material barato e versátil, e é particularmente apropriado para a preparação de eletrodos tais como pasta de carbono, grafite-epóxi, grafite prensado (pastilha), carbono vítreo, etc.. Dentre estes, os eletrodos de pasta de carbono, devido à facilidade de preparo e por apresentarem resposta voltamétrica estável, com correntes residuais baixas, numa faixa de potencial anódico relativamente ampla, são sobretudo adequados à modificação química. Portanto sua utilização como base para EQMs tem sido bastante difundida nos últimos anos³².

3.2.2-MÉTODOS DE IMOBILIZAÇÃO DO MODIFICADOR

A maneira mais simples de fixar um modificador ao material do eletrodo base envolve a dissolução do agente modificador em um solvente apropriado, e a deposição desta solução, em geral com o auxílio de uma micro-pipeta, sobre a superfície a ser modificada, com subsequente evaporação do solvente. Às vezes a simples imersão, e retirada rápida, desta superfície na solução do modificador, seguida da eliminação do solvente é suficiente para produzir o filme. A natureza da aderência desta cobertura à superfície do eletrodo não é sempre bem conhecida, e é descrita como adsorção ou simplesmente precipitação.

Embora simples esta técnica requer alguma experiência para garantir coberturas homogêneas e reprodutíveis. Além disso, em geral ocorrem problemas de reprodutibilidade devidos à lenta perda do modificador para o meio, durante as medidas voltamétricas⁶⁴.

Outra forma de ancorar o agente modificador é simplesmente misturá-lo com o substrato do eletrodo. Esta técnica é particularmente adequada para modificar eletrodos à base de grafite em pó (pasta de carbono, grafite-epóxi, etc.). No caso destes eletrodos, quando possível é preferencialmente utilizada uma variante do método descrito no parágrafo anterior, que consiste em misturar o grafite em pó a uma solução apropriada do agente modificador. Após a evaporação do solvente as partículas de grafite ficam recobertas pelo modificador, isto resulta numa distribuição mais homogênea deste último. Em ambos os casos também pode ocorrer perda gradual do modificador para a solução de medida, prejudicando a reprodutibilidade^{63,65}.

O modificador pode também ser ligado covalentemente ao substrato do eletrodo. São utilizados por exemplo reações de silanização envolvendo reagentes silanizantes e grupos óxido, presentes na superfície do substrato do eletrodo. Por exemplo um metal (ou carbono) após ser oxidado, pode ser silanizado com um organossilano e então reagir com outra molécula de interesse, contendo outro grupo funcional. O silano atua como um tipo de ponte para fixar o grupo funcional específico na superfície. Os eletrodos modificados via ligação química são mais estáveis em

relação aos obtidos pelos demais métodos, entretanto são mais difíceis de preparar⁶⁶. Este procedimento tem sido particularmente utilizado para a imobilização de enzimas⁶⁷.

Outra técnica atrativa para a preparação de eletrodos modificados é a polimerização *in situ* a partir de unidades monoméricas. É necessário que o filme formado seja condutor ou permeável ao eletrólito de suporte e ao analito. A cobertura polimérica pode ser obtida via eletropolimerização⁷ ou por meio de métodos não eletroquímicos (polimerização ativada por plasma⁶⁸, foto-induzida por UV, etc.).

3.3-OBJETIVOS DO TRABALHO

Em face do que foi até aqui apresentado, a finalidade básica deste trabalho é adquirir conhecimento da preparação e uso de EQM a partir do desenvolvimento de um eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado (EPCQM) sensível a mercúrio(II). Será utilizado como agente modificador, sílica gel funcionalizada por grupos 3-(2-tiobenzimidazolil)propila, que apresentam grande afinidade por íons $Hg(II)$ ⁶⁹. Pelos motivos já apresentados, pulso diferencial foi a técnica voltamétrica escolhida para a quantificação do $Hg(II)$ pré-concentrado no referido eletrodo.

Para a medida atingir máxima sensibilidade, é necessário que sejam encontradas as melhores condições de trabalho, tanto para a etapa de acumulação, como para a etapa voltamétrica.

Portanto serão objeto de investigação: a) variáveis que afetam o grau de complexação, tais como pH, tempo de acumulação, natureza do ácido ou tampão usado para ajuste do pH, concentração do agente modificador na pasta e a presença de cátions e ânions potencialmente interferentes; e b) variáveis que afetam a resposta voltamétrica tais como natureza e concentração do eletrólito de suporte, sentido da varredura (anódica ou catódica) e do pulso (positivo ou negativo).

Os estudos referentes à influência de ânions complexantes no meio de redissolução (solução de medida), e na solução de acumulação visam respectivamente: (a) tentar relacionar o desvio do potencial de pico anódico do mercúrio com a constante de estabilidade do complexo formado entre Hg^{2+} e o ligante presente no meio; (b) investigar a viabilidade de desenvolvimento de métodos analíticos indiretos, com base no efeito da presença do ânion em questão sobre a fração de íons Hg^{2+} disponível para a acumulação, que se refletirá na intensidade do sinal voltamétrico do mercúrio.

O mercúrio foi escolhido como analito modelo, em função de seu significado ecotoxicológico, embora não houvesse a pretensão de desenvolvimento de métodos analíticos completos, visando a aplicação a amostras reais.

CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES SOBRE O MERCÚRIO

4.1-ALGUNS ASPECTOS DA TOXICOLOGIA DO MERCÚRIO

O mercúrio e seus compostos são muito prejudiciais à maioria dos organismos vivos, e em especial ao homem, mesmo em concentrações muito baixas. O grau de toxicidade depende do estado físico e químico em que ele se apresenta assim como da via de absorção. Os compostos mercuriosos, pouco solúveis, assim como o mercúrio líquido, são apenas moderadamente venenosos quando ingeridos, embora mais tóxicos quando absorvidos através da pele. Os compostos de mercúrio(II) são mais solúveis e da mesma forma mais danosos: quando ingeridos, a dose 100% letal (L_{D100}) se situa entre 0,2 e 1,0 g. As formas inorgânicas deste elemento são consideravelmente menos tóxicas que seus compostos orgânicos. O vapor, assim como o líquido, é rapidamente absorvido pela pele, penetrando para regiões mais profundas através dos poros, canais e glândulas⁷⁰.

Na espécie humana o mercúrio elementar atua como um veneno protoplasmático, ligando-se a grupos sulfidril de proteínas, causando a desnaturação das mesmas, danificando membranas e reduzindo o teor de RNA das células. Isto provoca o bloqueio de muitos sistemas enzimáticos. O sistema nervoso é especialmente

vulnerável. Após sua absorção, seja através do trato gastro-intestinal, da pele ou dos pulmões, circula no sangue e é estocado no fígado, baço, rins e ossos. A eliminação ocorre muito lentamente, pela urina, fezes, suor e saliva⁷¹.

Exposições moderadas ao vapor podem provocar secura da garganta e da boca. Os sintomas de uma exposição mais prolongada são: inflamação da garganta e glândulas, perda de memória, perda de dentes, tremores e distúrbios psíquicos (caracterizados por perda de memória, insônia, irritabilidade e depressão). Em casos mais severos ocorrem movimentos convulsivos, paralisia, complicações intestinal e urinária e morte. A concentração máxima permitida de vapor de mercúrio no ar é de 0,01 ppm ($0,1 \text{ mg/m}^3$)⁷².

A inalação, ingestão ou absorção através da pele de compostos organomercuriais se reflete rapidamente em desordens do sistema nervoso. No ar a concentração máxima permitida destes compostos, em geral muito voláteis, é $0,01 \text{ mg/m}^3$. Os derivados alquilados, são especialmente perigosos devido à tendência que possuem para se acumular no cérebro, causando danos irreversíveis⁷³.

Este metal pesado tem sido e continua a ser introduzido no ambiente por meio de uma grande variedade de processos naturais e atividades humanas, estas últimas responsáveis por cerca de 90% do aporte total⁷⁴.

As fontes antropogênicas primárias de emissão de mercúrio são a queima de combustíveis fósseis; mineração e extração de

mercúrio a partir do minério cinábrio (sulfeto de mercúrio vermelho); a indústria cloroalcalina; e em menor extensão, a volatilização do mercúrio oriundo de tintas, fungicidas, equipamentos elétricos, polpa de papel e da incineração de rejeitos municipais. Uma vez no ecossistema, pode participar da circulação geral de matéria através de ciclos de água locais, regionais e globais, e do transporte atmosférico⁷⁵.

Após sua deposição em águas naturais, o mercúrio é encontrado principalmente ligado à matéria particulada suspensa e sedimentos, ou acumulado em organismos dos vários níveis da cadeia alimentar aquática. Nos sedimentos, o mercúrio inorgânico pode ser transformado, pela ação bacteriana em cloreto de metilmercúrio, a forma mais tóxica para o homem. Esta espécie é bioacumulada nos músculos de peixes, em ostras, crustáceos, etc.. O consumo de peixes contaminados é a principal via de exposição humana ao metilmercúrio⁷³.

Cabe informar o fato de não serem apenas os países industrializados do primeiro mundo os responsáveis pela emissão antropogênica de mercúrio. As regiões de garimpo da Amazônia, onde o mercúrio é usado na mineração de ouro e prata, contribuem com 2% (70 toneladas/ano) do aporte global. Os níveis de concentração de mercúrio encontrados em peixes de águas próximas às áreas de mineração na Amazônia, chegam a atingir 2,7 ppm, valor cerca de 5 vezes maior que o permitido pelos padrões brasileiros⁷⁵.

Nas últimas duas décadas a crescente preocupação com a poluição ambiental provocada pelo mercúrio, considerando-se seu potencial tóxico mesmo em concentrações muito baixas, tem levado pesquisadores em todo o mundo à busca de métodos mais sensíveis e seletivos para o monitoramento deste poluente. Várias técnicas têm sido empregadas para a determinação de mercúrio e seus derivados, em amostras ambientais e material biológico a níveis de traço e ultra-traço, entre outras: Espectrometria de Absorção Atômica em várias modalidades (de vapor frio⁷⁶⁻⁷⁸, com atomização eletrotérmica^{79,80}, com pré-concentração por amalgamação⁷⁹, etc.); Fluorimetria⁸¹ Análise por Ativação com Neutrons⁸²; Plasma Induzido em Microonda⁸³; Plasma de Corrente Contínua⁸⁴; Cromatografia Gasosa⁸⁵ (também associada com técnicas de Absorção Atômica^{86,87}); Cromatografia Líquida de Alta Eficiência⁸⁸; Colorimetria⁸⁹; Voltametria (Tab. 4.1); etc..

4.2-DETERMINAÇÃO DE MERCÚRIO ATRAVÉS DE MÉTODOS VOLTAMÉTRICOS

Antes da utilização da Voltametria de Redissolução para a análise de traços de mercúrio, o método eletroquímico mais sensível já descrito⁹⁰ para a determinação deste analito, envolvia a medida da corrente resultante de sua redução em um eletrodo gotejante de mercúrio, mantido a um potencial constante de -0,4V. A sensibilidade máxima alcançada foi de 5×10^{-6} M.

Nos anos 60, surgiram os primeiros trabalhos introduzindo a metodologia de redissolução voltamétrica para a análise de traços deste metal. A partir de então, a grande maioria dos métodos voltamétricos para a determinação de mercúrio (vide Tabela 4.1) envolve a eletrodeposição catódica deste analito, na forma de filme, à superfície de eletrodos sólidos de materiais tais como pasta de carbono, grafite impregnado com parafinas, carbono vítreo e ouro; seguida de redissolução, pela imposição de uma varredura anódica.

A principal desvantagem deste procedimento é a baixa seletividade inerente à deposição eletrolítica. Em amostras ambientais, por exemplo água de mar, onde outros metais ocorrem naturalmente, como é o caso do cobre, pode haver co-deposição com o mercúrio.

A utilização de EQM para a análise voltamétrica de mercúrio é bastante recente. Embora o processo de acumulação à superfície destes eletrodos seja bastante seletivo, os métodos com acumulação eletrolítica atingem limites de detecção mais baixos. Portanto alguns pesquisadores^{61,107} adotaram uma combinação dos dois processos de deposição, químico e eletrolítico, visando somar as vantagens de ambos: maior seletividade e maior sensibilidade, respectivamente.

TABELA 4.1 - Análise de Mercúrio(II) em diversas matrizes por meio de Voltametria de Redissolução

natureza do eletrodo	matriz	método voltamétrico	particularidades do método	LD	Ref. (ano)
grafite impregnado com parafina	solução padrão	Varredura Linear 20mV/s	Deposição eletrolítica a -0,7V vs ECS em KSCN 10^{-2}	0,8µg/l (30min) ^a	91 (1965)
pasta de carbono	solução padrão	Varredura Linear 50mV/s	Dep. eletrolítica a -0,7V vs ECS em Li ₂ SO ₄ 1,8M	0.08mg/l (15min)	92 (1965)
carbono vítreo	água natural	Varredura Linear 30mV/s	Dep. eletrolítica a -1,3V vs Ag/AgCl em HClO ₄ 0,1M	0,5ppb (73min)	93 (1972)
disco-anel rotatório disco: filme de ouro anel: platina	solução padrão	Rediss. com coleta Voltametria Cíclica 5V/min	Uma fração do mer-cúrio redissolvido do disco é transportado p/ a superfície do anel (mantido a pot.constante) onde é novamente reduzido. (meio: H ₂ SO ₄ 1,0M)	0,01ppm (20min)	94 (1973)
grafite impregnado com parafina	água de mar	Varredura Linear 0,5V/min	Dep. eletrolítica a -0,5V vs Ag/AgCl meio p/ rediss.: HClO ₄ 5mM	5ng/l (60min)	95 (1976)
disco rotatório de ouro	solução padrão	Pulso Dif. ampl.:50mV 20mV/s	Dep. eletrolítica sob rotação de 6400rpm, em HClO ₄ 0,1M	0,02ppb (10min)	96 (1976)
eletrodos rotatórios gêmeos de ouro	água de mar	Pulso Dif. no modo subtrativo 50mV; 10mV/s	Dep. eletrolítica sob rotação de 1500rpm, em HClO ₄ 0,1M	40ng/l (15min)	97 (1977)

TABELA 4.1 (continuação)

natureza eletrod	matriz	método voltamétrico	particularidades do método	LD	Ref. (ano)
eletrodos rotatórios gêmeos de ouro	água de mar	Pulso Dif. no modo subtrativo 50mV; 10mV/s	Dep. eletrolítica sob polarização programada: pulsos intermitentes p/ redissolver o cobre co-depositado; meio p/ rediss.: HClO ₄ 0,1M + HCl 2,5mM	1ng/l (15min)	73 (1980)
micro eletr. cilindricos de filme de ouro sobre carbono	solução padrão	Pulso Dif.	Dep. eletrolítica em acetato de amônio 0,2M; pH 7,0 a 0,09V vs Ag/AgCl	3,7µg/l (5min)	98 (1984)
eletrodo rotatório de carbono vítreo	água de mar	Varredura Linear Rápida 270mV/s	Dep. a -1,1V, na presença de 6ppb de Cobre, em tampão acetato/cloreto 1M (pH5,0)/5M	a (2min)	99 (1985)
disco rotatório de ouro	água de mar	Pulso Dif. 50mV; 10mV/s	Dep. eletrolítica a -0,2V vs Ag/AgCl sob rotação; meio p/ rediss.: HClO ₄ 0,1M + HCl 2,5mM	2ng/l (60min)	100 (1986)
disco rotatório de ouro	Ar	Pulso Dif. 50mV; 10mV/s	Redução de Hg(II) c/ Sn(II) e deposição sobre o elet. do Hg ⁰ volatilizado por borbulhamento de ar através da solução	30ng/l (5min)	101 (1987)
disco rotatório de ouro	cereais	Pulso Dif.	Dep. eletrolítica a -0,4V vs Ag/AgCl meio p/ rediss.: HClO ₄ 0,1M + HCl 2,5mM	0,02µg/g	102 (1987)

Tabela 4.1 - (continuação)

natureza do eletrodo	matriz	método voltamétrico	particularidades do método	LD	Ref. (ano)
pasta de carbono modif. com Zeólita	sabões p/ material oftalmológico	Voltametria Cíclica 100mV/s	Acumulação por Troca Iônica; meio p/ rediss.: KNO_3 0,1M, pH 5,6	0,11mg/l (5min)	103 (1897)
eletr. de platina modificado c/ filme polimérico contendo ditiocarbamato	solução padrão	Pulso Dif. 50mV; 5mV/s	Dep. eletrolítica a -0,1V vs Ag/AgCl	0,2ppm (30min)	104 (1988)
eletr. de platina modificado c/ filme de poli-(pirrol-N-carboditioato)	solução padrão	Voltametria Cíclica (50mV/s)	Dep. eletrolítica a -0,1V vs Ag/AgCl	0,2mg/l (20min)	105 (1988)
eletr. de pasta de carbono modificada c/ éteres de coroa	solução padrão	Voltametria Cíclica 50mV/s	Dep. por Complexação (c/ aplicação de potencial: +0,5V): em tampão acetato (pH4,0)	0,4mg/l (2min)	57 (1988)
eletr. de filme de ouro modif. c/ óxido de tri-n-oxilfosfina (TOPO) em PVC	sedimentos e fuligens	Varredura Linear 10mV/s	Hg^{2+} é acumulado no filme de PVC/TOPO, e a após troca de meio é transferido por eletrólise p/ superfície de ouro; finalmente é rediss.	25ng/l (20min)	106 (1989)
eletrodo de carbono vítreo recoberto c/ resina Nafion contendo uma base de Schiff	urina e águas naturais	Varr. Linear Rápida (no modo segunda derivada); 100mV/s	Dep. química/elet. a -0,5V vs ECS em tampão NH_3/NH_4Cl (0,07M; pH 9,8)	10ng/l (5min)	107 (1990)

TABELA 4.1 (continuação)

natureza do eletrodo	matriz	método voltamétrico	particularidades do método	LD	Ref. (ano)
pastilha de carbono em pó + difenilcarbazona	solução padrão	Pulso Dif. 25mV; 20mV/s	Dep. por complexação; após troca de meio os ions Hg^{2+} são reduzidos a -0,8V vs ECS e finalmente o Hg^0 é redissolvido	10 μ g/l (10min)	58 (1990)
eletrodo de carbono vi-treo modif. com filme de Nafion	cabelo urina águas naturais	Varredura Linear Rápida 100mV/s	Dep. química/elet. a -0,5V vs ECS em KNO_3 0,1M + HNO_3 pH 4,0; meio p/ rediss: KSCN 0,5M	0,2 μ g/l (5min)	61 (1991)
Pasta de carbono modif. com calix[4]areno (polímero do tipo fenol-formaldeído)	solução padrão	Pulso Dif. 50mV/s	Acumulação por complexação; troca de meio p/ redissolução	1,0mg/l (5min)	108 (1992)
Pasta de ^b carbono	águas naturais	Pulso Dif. 20mV/s	Determinação indireta pelo monitoramento da queda do pico de oxidação do ion tetrafenilborato	1,2 μ g/l (10s)	109 (1992)

a) Tempo de acumulação referente ao Limite de Detecção;

b) Esta análise não envolve a técnica de Voltametria de Redissolução.

Apesar dos avanços, os métodos Voltamétricos de Redissolução não têm sido utilizados para a determinação rotineira de mercúrio, como o são para a análise de outros metais pesados tais como cádmio e chumbo, em uma variedade de amostras naturais. A principal razão se deve ao fato do mercúrio poder

ser facilmente determinado, e com boa precisão, por métodos espectrométricos de absorção atômica sem chama, sem dúvida, a técnica mais frequentemente usada para a determinação deste analito. Entretanto, a redissolução eletroquímica, que é uma técnica de custos mais baixos, pode ser uma alternativa viável, especialmente para amostras com nível de contaminação mais alto, isto é, com concentrações mais altas de mercúrio; para as quais a sensibilidade, um pouco mais baixa dos métodos eletroquímicos, não seja um impedimento.

Cabe citar que mercúrio também tem sido determinado por Potenciometria de Redissolução¹¹⁰⁻¹¹². Nesta técnica, após a deposição, a reoxidação ocorre pela ação de espécies oxidantes tais como KMnO_4 ¹¹⁰ e o sistema IO_4^-/I^- ¹¹¹; ou pela passagem, pelo eletrodo de trabalho, de uma corrente elétrica constante¹¹², da ordem de μA . Em ambos os casos o sinal analítico é uma curva potenciométrica Ext (semelhante a uma curva de titulação redox), onde o potencial varia rapidamente na ausência do processo de oxidação, e permanece constante quando este ocorre. A duração do patamar é proporcional à concentração do analito. Esta técnica possibilita a determinação de mercúrio em concentrações da ordem de 10^{-8}M .

CAPÍTULO 5

PARTE EXPERIMENTAL

5.1-EQUIPAMENTOS

As medidas voltamétricas no modo pulso diferencial, foram feitas em um polarógrafo POLARECORD E 506 (Metrhom-Herisau) em conjunto com o STAND E 505. Foi utilizada uma cuba de vidro Pirex, também da Metrhom, modelo EA.875-20. Os eletrodos componentes da célula eletrolítica foram os seguintes:

Eletrodo de trabalho - Eletrodo de pasta de carbono quimicamente modificado (EPCQM) com sílica gel funcionalizada por grupos 3(2-tiobenzimidazolil)propila (SI-PMBI).

Eletrodo de Referência - Eletrodo de Ag/AgCl, KCl sat 6.0724.140 (Metrhom-Herisau).

Eletrodo auxiliar Eletrodo de platina (fio) OH-0961P (Radelkis).

Os voltamogramas cíclicos, foram obtidos em um polarógrafo EG & G Princeton Applied Research (PAR) modelo 264 A acoplado a um registrador XY modelo RE 0089, sendo utilizado o mesmo conjunto de eletrodos.



5.2-REAGENTES E SOLUÇÕES

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

- Grafite UCP-1-200 U (Ultra Carbon Corp.), passado através de peneira de 250 malhas
- óleo mineral Nujol (Schering S/A).
- Silica funcionalizada Si-PMBI, preparada de acordo com Moreira e Gushikem⁶⁹.
- 2-Mercaptobenzimidazol (Baker)
- n-butil-2-Mercaptobenzimidazol (sintetizado por Moreira)¹¹⁹

A priori todas as soluções foram obtidas mediante a dissolução do respectivo reagente, com pureza analítica, em água destilada em uma aparelhagem de vidro Pirex.

As soluções padrão estoque $1,000 \times 10^{-3}$ M de nitrato de mercúrio(II) e $1,000 \times 10^{-3}$ M de perclorato de mercúrio(II), foram obtidas por diluição, a partir de soluções padrão $1,000 \times 10^{-2}$ M de ambos os sais, e armazenadas em frascos de Nalgene. A solução de perclorato de mercúrio(II) de concentração $1,000 \times 10^{-2}$ M (pH=1,5) foi preparada a partir da diluição do produto da reação do respectivo óxido com HClO_4 20%. A solução de nitrato de mercúrio(II) $1,000 \times 10^{-2}$ M foi obtida pela dissolução de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em ácido nítrico 10^{-1} M, e foi padronizada por titulação com uma solução padrão de EDTA, sendo utilizado como indicador alaranjado de xilenol¹¹³.

A solução estoque $8,00 \times 10^{-4}$ M de cianeto de potássio, utilizada nos estudos de interferência deste ânion, foi preparada a partir da solução $2,000 \times 10^{-1}$ M, padronizada por titulação com solução padrão de AgNO_3 ¹¹⁴.

Para o estudo de interferência de íons metálicos (Cd^{+2} , Pb^{+2} , Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Zn^{+2} e Ag^+), foram utilizadas soluções estoque $1,00 \times 10^{-2}$ M dos respectivos nitratos. Também estas soluções foram armazenadas em frascos de Nalgene.

As soluções de trabalho (soluções de pré-concentração) contendo os íons a serem estudados (íons Hg^{+2} e íons potencialmente interferentes), foram preparadas em recipientes de polietileno (copos para café de 50 ml, da marca Dixie), no momento da sua utilização: alíquotas apropriadas das respectivas soluções estoque, medidas com uma micro-pipeta (Finnpipette da Labsystems Oy) de volume ajustável (5-250 μl), foram diluídas em 25,00 ml de água destilada, ou 25,00 ml de soluções de ácido perclórico, ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorídrico ou tampão biftalato, com o pH do meio previamente ajustado nos valores determinados.

Como eletrólitos de suporte foram utilizados sais de potássio (cloreto, brometo, iodeto, cianeto, nitrato e tiocianato) e também perclorato de sódio, em soluções aquosas $1,0 \times 10^{-2}$ M. No caso do tiocianato de potássio também foram utilizadas soluções $1,0 \times 10^{-1}$ e $1,0 \times 10^{-3}$ M.

5.3-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.3.1-PREPARAÇÃO DO ELETRODO DE TRABALHO

As pastas de carbono quimicamente modificadas foram preparadas misturando-se grafite em pó, óleo mineral (Nujol) e Si-PMBI (ou outro modificador), de modo a apresentarem uma composição final com 5, 10 ou 20% do agente modificador, 37% de Nujol e 58, 53 ou 43% de grafite respectivamente. Após homogeneização preencheu-se com cada pasta, até cerca de 2,5 cm de profundidade, a ponta de um tubo de vidro de 12 cm de altura e diâmetro interno de 3 mm, com a base inclinada (Fig. 5.1). O contato elétrico foi feito através de um fio de platina enrolado em espiral, inserido na pasta e soldado a um cabo de cobre. A superfície da pasta foi polida sobre uma placa de vidro lisa recoberta com papel sulfite. A renovação da superfície foi feita substituindo-se por pasta nova cerca de 2 mm de profundidade da pasta anterior.

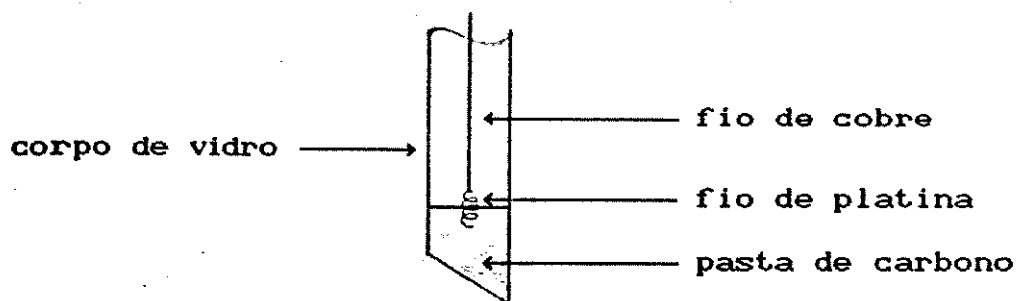


Figura 5.1 - Representação esquemática do eletrodo de trabalho.

5.3.2-VOLTAMETRIA CÍCLICA

O EPCQM foi imerso em 25,00 ml de solução do eletrólito de suporte, $\text{KSCN } 10^{-2}\text{M}$ ou $\text{KNO}_3 \text{ } 10^{-2}/\text{KCl } 3 \text{ mM}$, contendo respectivamente 40 e 0,4 mg/l de Hg(II) , e o voltamograma cíclico repetitivo foi registrado, com velocidade de varredura linear de 10 mV/s (para KSCN também 20, 50 e 100 mV/s), na faixa de potencial adequada (para KNO_3/KCl : -0,2 a +0,6 V e vice-versa).

5.3.3-EXPERIMENTOS PARA OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES DE TRABALHO DO EPCQM

Em todos os experimentos, seja para o condicionamento da superfície ou para a realização de medidas efetivas, o EPCQM foi submetido ao mesmo procedimento básico: pré-concentração em circuito aberto/medida voltamétrica/regeneração.

O condicionamento é uma ativação da superfície que prepara o eletrodo para dar respostas reprodutíveis. Portanto, imediatamente antes de ser efetivamente utilizado em uma série de medidas, o eletrodo tinha de ser ativado, tendo ele uma superfície recém-preparada, ou uma superfície já utilizada que tivesse permanecido em repouso. O condicionamento era obtido mediante 4 repetições do procedimento básico, a partir de uma solução 1,5 mg/l de Hg^{2+} . Para a ativação de uma superfície recém-preparada o tempo de pré-concentração era de 10 minutos nos 3 primeiros ciclos e de 5 minutos no último. No caso de

superfícies anteriormente utilizadas o tempo de pré-concentração dos 4 ciclos era de 5 minutos.

Procedimento básico da determinação

(a) Pré-concentração (ou acumulação): o EPCQM, foi mantido imerso, sob agitação magnética constante de 500 rpm, por um tempo determinado (5-45 min) em 25,00 ml de solução aquosa de ions Hg^{2+} ($1,0 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M) com pH variando entre 1,3 e 5,5 (ajustado com HNO_3 , $HClO_4$, H_2SO_4 , HCl ou tampão bfitalato). Em seguida o eletrodo foi retirado da solução e seco com papel absorvente, para se eliminar qualquer resíduo da solução de acumulação.

b) Medida Eletroquímica: a seguir o EPCQM foi transferido para a célula eletrolítica*, contendo 25 ml da solução do eletrólito de suporte, renovada a cada medida (na fase de condicionamento isto não era necessário), e imediatamente a varredura de potencial foi iniciada, a uma velocidade de varredura de 8 mV/s, no modo pulso diferencial com amplitude de pulso (ΔE) de ± 50 ou $+ 30$ mV. O potencial inicial (PI), variou entre -0,6 e -0,2 V e o potencial final (PF), entre +0,4 e +0,6 V, dependendo do eletrólito de suporte (por exemplo para KCl 10^{-2} M, PI = -0,2 e PF = +0,6 V).

* A partir de um certo ponto do trabalho, o eletrodo de referência passou a ser introduzido na célula eletrolítica

imediatamente antes do eletrodo de trabalho, para evitar que a difusão do eletrólito de suporte da ponte salina contaminasse a solução de medida. Este procedimento, juntamente com a utilização de uma placa de vidro sinterizado de porosidade mais baixa, foi adotado em substituição a uma dupla junção.

c) **Regeneração:** após a varredura de potencial o eletrodo foi transferido para uma solução aquosa de cianeto de potássio 0,01 M, sendo mantido sob agitação durante 3 minutos; ou foi polarizado, durante 2 minutos sob agitação, na própria solução de medida, a potenciais cerca de 300 mV mais positivos que o potencial de pico (por exemplo +0,5 V para $\text{KSCN } 10^{-2}\text{M}$). Finalmente o EPCQM foi lavado com água destilada.

5.3.4 - Estudo de Interferentes

Neste estudo também foi adotado o procedimento básico já descrito.

5.3.4.1 - Cátions Metálicos

O interferente em potencial, na forma de nitrato em solução aquosa, foi adicionado à solução de acumulação contendo ions Hg(II) (0,4 mg/l) em HNO_3 10^{-3}M , de modo que a sua concentração fosse igual a 1, 10 ou 100 vezes a concentração de ions Hg(II) , dependendo do interferente. O tempo de acumulação foi de 5 minutos. Como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução

contendo íons nitrato ($10^{-2}M$) e íons cloreto ($3 \times 10^{-3}M$), ambos como sais de potássio. A regeneração foi feita com KCN $10^{-2}M$ em circuito aberto.

5.3.4.2 - Íons cianeto

O interferente em solução aquosa (KCN $8,00 \times 10^{-4}M$) foi adicionado à solução de acumulação de íons Hg^{2+} (0,3 mg/l), em $HClO_4$ $10^{-4}M$, com a razão concentração de cianeto/concentração de $Hg(II)$ variando entre 0,0 e 1,8. O meio para a varredura de potencial foi KSCN $10^{-2}M$.

5.3.4.3 - Íons cloreto

O interferente em solução aquosa ($1,00 \times 10^{-2}M$) foi adicionado à solução de acumulação contendo íons Hg^{2+} (0,8 mg/l), em $HClO_4$ $10^{-3}M$, com a relação concentração de cloreto/concentração de $Hg(II)$ variando entre 0,0 e 10,0. O eletrólito de suporte utilizado neste estudo foi KCl $10^{-2}M$.

5.3.5 - Limpeza do Material

Todo o material utilizado nas etapas de pré-concentração e medida voltamétrica, com exceção do eletrodo de trabalho, foram lavados com ácido nítrico 10% e a seguir com água destilada. As cubas de pré-concentração (copos p/ café de polietileno) e as cubas para as medidas voltamétricas foram mantidas com a

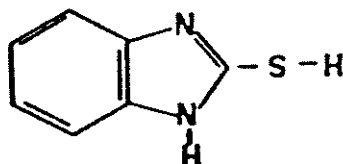
solução de ácido nítrico por pelo menos 10 minutos. Os eletrodos auxiliar e de referência, entre uma medida e outra, ficaram mergulhados na solução de ácido nítrico 10%, sob agitação, durante 30-60 segundos

CAPÍTULO 6

RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1-INTRODUÇÃO

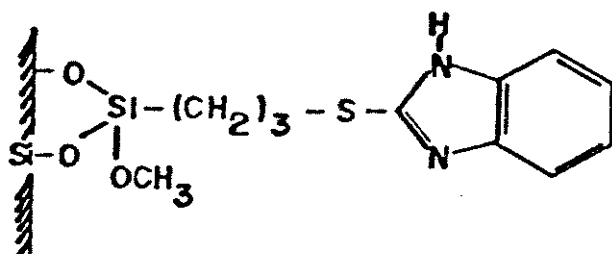
O tio-composto 2-mercaptobenzimidazol (1) é conhecido como reagente analítico já há bastante tempo. Após sua utilização como complexante para a determinação gravimétrica de vários íons metálicos tais como Cu(II), Cd(II), Pb(II), Bi(III), Au(I) e Hg(II)¹¹³, foi introduzido como reagente espectrofotométrico para paládio, prata, telúrio, selênio e mercúrio¹¹⁶⁻¹¹⁸.



1 - 2-mercaptobenzimidazol

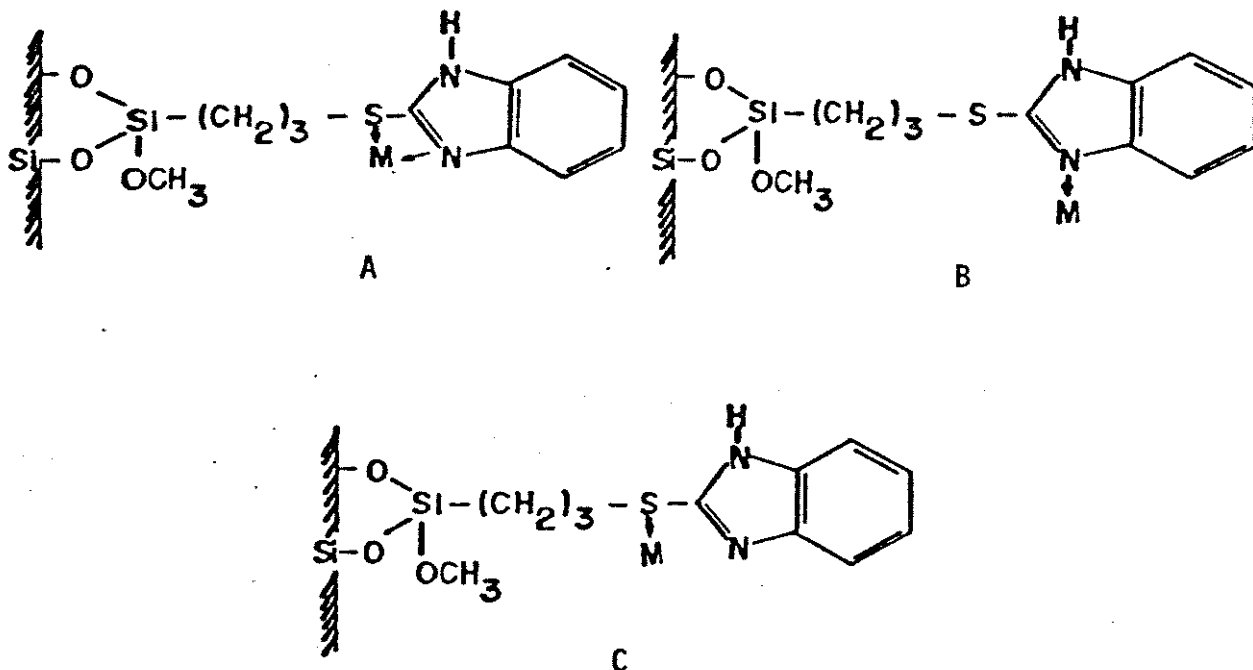
Recentemente Moreira e Gushikem⁶⁹ ancoraram este reagente (1) em sílica gel, via silanização e verificaram que o produto obtido 3(2-tiobenzimidazolil)propil-sílica gel (Si-PMBI)(2) adsorve de suas soluções aquosas Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) e Hg(II), na seguinte ordem de afinidade, entre pH 3,0 e 5,0: Hg(II) > Cd(II) >> Cu(II) ~ Zn(II) ~ Pb(II). Em face destes resultados, era esperado que uma pré-concentração química bastante seletiva de Hg(II) seria alcançada com um EQM contendo 3(2-

TIOBENZIMIDAZOLIL)PROPIL-SÍLICA GEL (Si-PMBI) (2) como modificador. Portanto este ion metálico foi escolhido como analito a ser determinado por voltametria de pulso diferencial, após acumulação via complexação, em um Eletrodo de Pasta de Carbono Quimicamente Modificado (EPCQM) contendo a espécie 2.



2 - 2-(2-TIOBENZIMIDAZOLIL)PROPIL-SÍLICA GEL (Si-PMBI)

O ligante ancorado apresenta dois sítios de complexação: o átomo de enxofre e o átomo de nitrogênio piridínico. As estruturas A B e C ilustram os 3 possíveis modos de coordenação envolvendo os pares de elétrons livres destes átomos; M representa o cátion metálico¹¹⁹.



O mercúrio, em função de suas características de ácido mole, deve se coordenar preferencialmente pelo átomo de enxofre que é uma base mole¹²⁰. O átomo de nitrogênio também pode participar da coordenação, dando origem a um quelato com estrutura do tipo A. Estudos de espectroscopia fotoeletrônica de Raio X com o complexo $(\text{MBI})_2\text{Hg}$, sugerem, segundo os autores, a ocorrência deste fenômeno¹²¹.

6.2-CARACTERIZAÇÃO ELETROQUÍMICA DO ELETRODO

Uma técnica eletroquímica bastante difundida para a caracterização *in situ* de eletrodos modificados é a Voltametria Cíclica, devido à sua simplicidade e à facilidade de interpretação dos voltamogramas obtidos por meio de sua aplicação, que fornecem importantes informações qualitativas sobre as reações de eletrodo.

Na Voltametria Cíclica convencional o eletrodo de trabalho é submetido a uma varredura de potencial que varia linearmente com o tempo, começando a partir de um ponto onde não ocorrem reações de eletrodo e movendo-se em direção a potenciais que provocam oxidação ou redução da espécie sob estudo. Após ultrapassar a região de potencial em que um ou mais processos de eletrodo ocorrem, o sentido da varredura é invertido e as reações de eletrodo de intermediários e/ou produtos formados durante a varredura direta frequentemente podem ser detectadas. A escala de tempo do experimento, controlada pela velocidade de varredura

e pela faixa de potencial coberta, pode variar entre 10^2 a 10^{-5} segundos¹²².

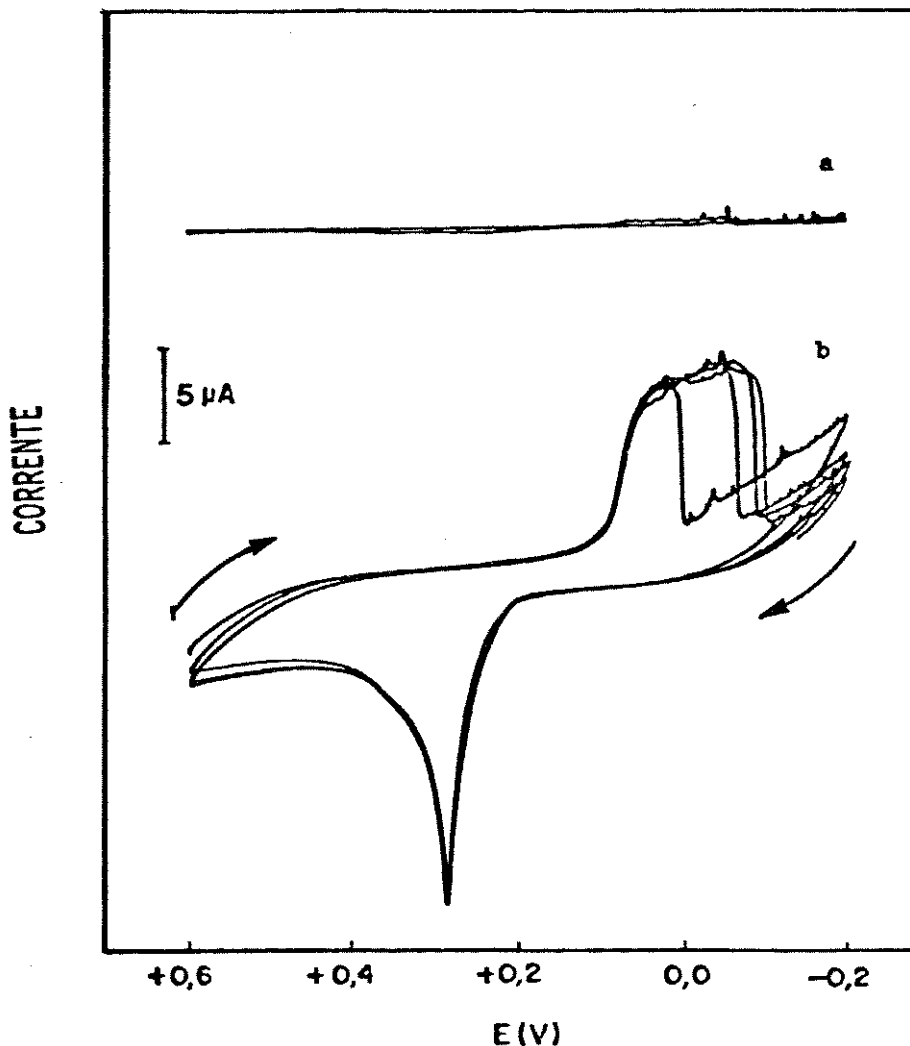


Figura 6.1 - Voltamogramas Cíclicos repetitivos obtidos com um EPCQM com 10% de Si-PMBI, em KNO_3 0,01M/KCl 3mM: (a) na ausência; e (b) na presença de Hg^{2+} (0,4 mg/l). Velocidade de varredura = 10 mV/s.

A Figura 6.1.a ilustra um voltamograma cíclico correspondente a uma varredura em branco, de um EPCQM contendo 10% de Si-PMBI, em KNO_3 0,01M/KCl 3mM, na faixa de potencial de -0,2 a +0,6V Vs

Ag/AgCl, KCl sat. Este voltamograma evidencia que as correntes residuais deste eletrodo são extremamente baixas. Isto demonstra que o agente modificador não é eletroativo nesta faixa de potencial, o que garante a estabilidade eletroquímica do eletrodo.

A parte b desta mesma Figura mostra um voltamograma cíclico repetitivo do mesmo eletrodo na mesma solução do branco, contendo 0,4mg/l de Hg^{2+} . Pode ser observado que o pico anódico a 288 mV é agudo e bem definido, e invariável a cada ciclo. Já o pico catódico por volta de 0,0 V é irregular, e não apresenta um potencial de pico definido e sim uma faixa de potencial que aumenta a cada ciclo. Tanto este fenômeno, quanto o ΔE entre os picos catódico e anódico, demonstram que o processo de eletrodo neste meio é irreversível.

Dentro do contexto eletroquímico, a reversibilidade diz respeito à cinética ou velocidade da reação de eletrodo, e à ocorrência ou não desta reação em condições de equilíbrio.

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

equilíbrio. Portanto o potencial da eletrólise é controlado pela diferença de energia entre a espécie original e os produtos da reação de eletrodo¹⁷.

Quando o processo é irreversível (sob o domínio de tempo de uma técnica em particular), a reação oposta é muito lenta e portanto negligenciável. Desse modo o potencial da reação está relacionado apenas com a espécie de partida, e com a velocidade da reação original, e não com o produto. Neste caso o processo de eletrodo ocorre fora do equilíbrio.

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

6.3-DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS OPERACIONAIS

Alguns parâmetros tais como amplitude do pulso (50mV) e velocidade de varredura (8mV/s) foram pré-estabelecidos com base em vários trabalhos consultados (Tab. 4.1), que indicaram serem estes os valores mais apropriados.

Foi adotado o procedimento de acumulação fora da célula de medida, ou seja com troca de meio, para evitar a deposição

eletrolítica de algum possível interferente durante a varredura de potencial.

A princípio nitrato de potássio $10^{-2}M$ foi escolhido como eletrólito de suporte (solução de medida) em função do baixo poder complexante dos íons nitrato para com Hg^{2+} , o que impediria que o mercúrio(II) acumulado à superfície do eletrodo fosse removido antes de ser submetido à eletrólise. Posteriormente verificou-se a ocorrência de uma certa difusão de íons cloreto da ponte salina do eletrodo de referência para a solução de medida. Portanto a rigor a composição desta solução era KNO_3 $10^{-2}M/KCl$ $3mM$, e a presença deste cloreto favorecia substancialmente a redissolução do mercúrio. Em vista disto, foi decidido que outros eletrólitos de suporte seriam avaliados. Este assunto será discutido no item 6.7.1.

Os demais parâmetros foram determinados experimentalmente.

6.3.1 - SENTIDO DA VARREDURA DE POTENCIAL

De acordo com o que ficou demonstrado pela Figura 6.1.b, foi escolhida a varredura anódica, com início em $-0,2$ e término em $+0,6$ V (para o eletrólito em questão). Neste caso, o $Hg(II)$ quimicamente adsorvido por complexação, na sílica funcionalizada, é primeiro reduzido ($Hg^{+2} \longrightarrow Hg^0$) quando se inicia a varredura, e depois é reoxidado ($Hg^0 \longrightarrow Hg^{2+}$), dando origem a uma corrente de pico por volta de 288 mV (Fig.6.2). A comparação de resultados obtidos em meios aeróbico

e anaeróbico, confirmou não haver necessidade de remover o oxigênio da solução de medida.

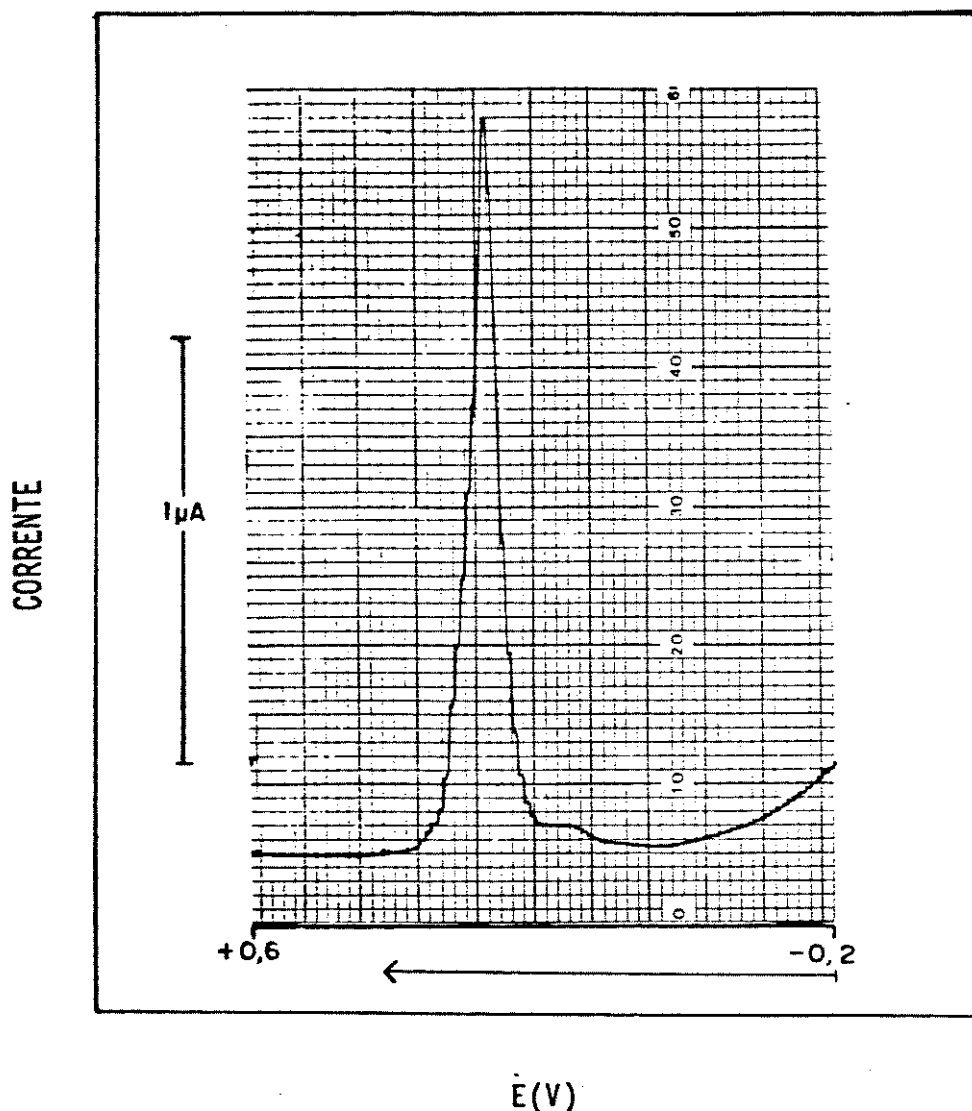


Figura 6.2 - Voltamograma de Pulso Diferencial obtido com um CMCPE (10% de Si-PMBI) em KNO_3 10^{-2}M / KCl 3mM , após 5 min de pré-concentração em uma solução $0,4 \text{ mg/l}$ de Hg^{2+} a pH 3,0 (ajustado com ácido nítrico). $\Delta E = -50 \text{ mV}$; Velocidade de varredura = 8 mV/s . Maiores detalhes sobre o esquema de acumulação química e medida voltamétrica são dados na parte experimental.

6.3.2 -REGENERAÇÃO DA SUPERFÍCIE

A regeneração da superfície é um parâmetro importante porque garante a obtenção de resultados reprodutíveis. Várias soluções de "limpeza" para regeneração do eletrodo foram avaliadas, incluindo soluções de EDTA, de ácido nítrico, de tiosulfato de sódio e de alguns sais de potássio, cujos ânions formam complexos com o mercúrio tais como cloreto, brometo, tiocianato e cianeto; algumas inclusive sob polarização, seja pela imposição de uma varredura, seja a potencial fixo. A solução mais eficiente foi a solução de cianeto de potássio (em circuito aberto), pois eliminou todo efeito de memória, mantendo a sensibilidade. Este fato além de ser um reflexo do alto poder complexante do cianeto em relação ao mercúrio(II), está relacionado também à não adsorção de CN^- no eletrodo.

6.3.3-GEOMETRIA DO ELETRODO

A retenção de bolhas de ar à superfície de eletrodos de pasta de carbono, quando estes são imersos em solução, é uma fonte de erro que afeta a reprodutibilidade de tais eletrodos⁴⁵. Foi possível eliminar este fenômeno, que ocorre devido à rugosidade da superfície, construindo um eletrodo com base inclinada (Fig. 5.1). Esta geometria permite que durante a imersão do eletrodo em uma solução, o ar seja empurrado e escape pela tangente da superfície inclinada, evitando a formação de bolhas.

6.4-OTIMIZAÇÃO DAS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DE Hg(II)

Vários parâmetros afetam o desempenho do eletrodo. Foram estudados aqueles considerados os mais importantes.

6.4.1-POTENCIAL INICIAL

O mercúrio pré-concentrado via interação química deve sofrer redução para ser determinado anodicamente, e quanto mais efetiva for esta redução, mais intensa será a corrente de oxidação. Na voltametria de redissolução com pré-concentração catódica, o potencial de deposição deve ser da ordem de 300 a 500 mV mais negativo que o potencial de pico anódico²⁰. Com base neste dado, e de acordo com os recursos do aparelho, dois potenciais iniciais foram avaliados: 0,0 e -0,2V. Em ambos os casos o eletrodo foi mantido sob polarização constante durante 60 segundos. A corrente de pico de maior magnitude (1,4 vezes mais intensa) foi obtida nos experimentos com potencial inicial de -0,2V. Portanto este valor de potencial inicial foi utilizado nos demais estudos.

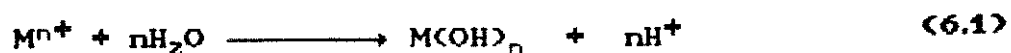
6.4.2-TEMPO DE PERMANÊNCIA AO POTENCIAL INICIAL

Medidas feitas com e sem tempo de permanência ao potencial inicial de -0,2V, revelaram não haver necessidade de manter o eletrodo a este potencial por um tempo determinado,

para que todo o mercúrio(II) pré-concentrado à sua superfície seja reduzido. Isto porque este potencial é suficientemente negativo e a varredura é lenta o bastante para permitir uma redução quantitativa. Assim a varredura foi iniciada logo que o circuito foi fechado

6.4.3-PH DA SOLUÇÃO DE ACUMULAÇÃO

Ions metálicos em solução aquosa podem sofrer hidrólise de acordo com a Equação:



A elevação do pH do meio favorece esta reação, podendo provocar inclusive a precipitação do hidróxido metálico. Durante a etapa de pré-concentração de ions Hg^{2+} é fundamental que estes estejam livres em solução, isto é, não complexados (a não ser solvatados por moléculas de água). Portanto o meio deve ser ácido o bastante para evitar que sejam hidrolisados ($K_{ps_{Hg(OH)_2}} = 3 \times 10^{-26}$)¹²³. Por outro lado a valores de pH muito baixos, há uma competição entre ions Hg^{2+} e ions H^+ pelos sitios ligantes da sílica funcionalizada, e isto acarreta uma redução no nível de pré-concentração do ion metálico. Desta forma deve haver um compromisso entre hidrólise mínima do ion Hg^{2+} , e máxima concentração hidrogeniônica do meio.

Este fato é ilustrado pela Figura 6.3 que apresenta a variação da corrente de pico, função do grau de acumulação, com o pH da solução de acumulação, para concentrações de 0,2, 0,4 e 0,8 mg/l de Hg^{+2} . A corrente máxima foi obtida quando a pré-

concentração foi feita a pH 4,0, entretanto pH 3,0 foi escolhido, porque neste valor de pH a adsorção do mercúrio(II) é mais seletiva. Foi verificado que o pH da solução de medida, entre 2 e 5 não tem efeito significativo sobre a resposta voltamétrica.

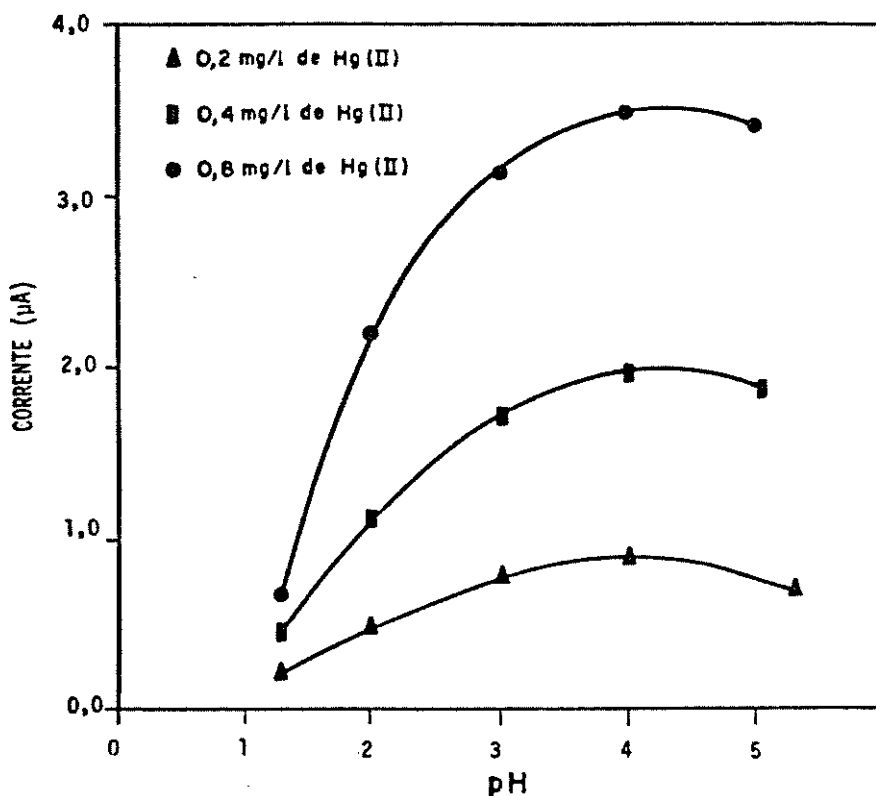


Figura 6.3 - Efeito do pH da solução de pré-concentração sobre o sinal voltamétrico de redissolução do mercúrio. Demais condições como na Fig. 6. 2.

Foi também observado que a acumulação dos ions Hg^{2+} à superfície do eletrodo é dependente da natureza do ácido ou tampão utilizado para ajuste do pH (Tab. 6.1). A razão deste fenômeno é que apenas os ions Hg^{+2} livres são complexados, e portanto a presença de espécies neutras ou aniônicas, que formam

complexos com o íon metálico tem efeito negativo sobre o grau de acumulação. Este efeito é mais ou menos pronunciado dependendo da labilidade do complexo formado. A pH 3,0 o grau de acumulação aumentou na seguinte ordem: tampão biftalato < HNO_3 < HClO_4 < H_2SO_4 . Em HCl a acumulação quase não ocorreu em função da baixa concentração de íons Hg^{2+} livres em solução, uma vez que íons Cl^- formam complexos bastante estáveis com o mercúrio(II).

Tabela 6.1 - Efeito da natureza da solução de acumulação sobre a corrente de pico de redissolução do mercúrio em KNO_3 10^{-2}M / KCl 3mM . pH = 3,0; $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,4 \text{ mg/l}$.

ácido ou (tampão)	corrente* (μA)
biftalato	0,67
HNO_3	1,72
HClO_4	2,40
H_2SO_4	2,72

* média de 3 determinações

6.4.4-TEMPO DE ACUMULAÇÃO

O tempo de acumulação é um parâmetro importante, porque além de estar diretamente relacionado com a sensibilidade do eletrodo, se reflete na duração da análise. E a rapidez, aliada à sensibilidade, é uma das metas da química analítica moderna.

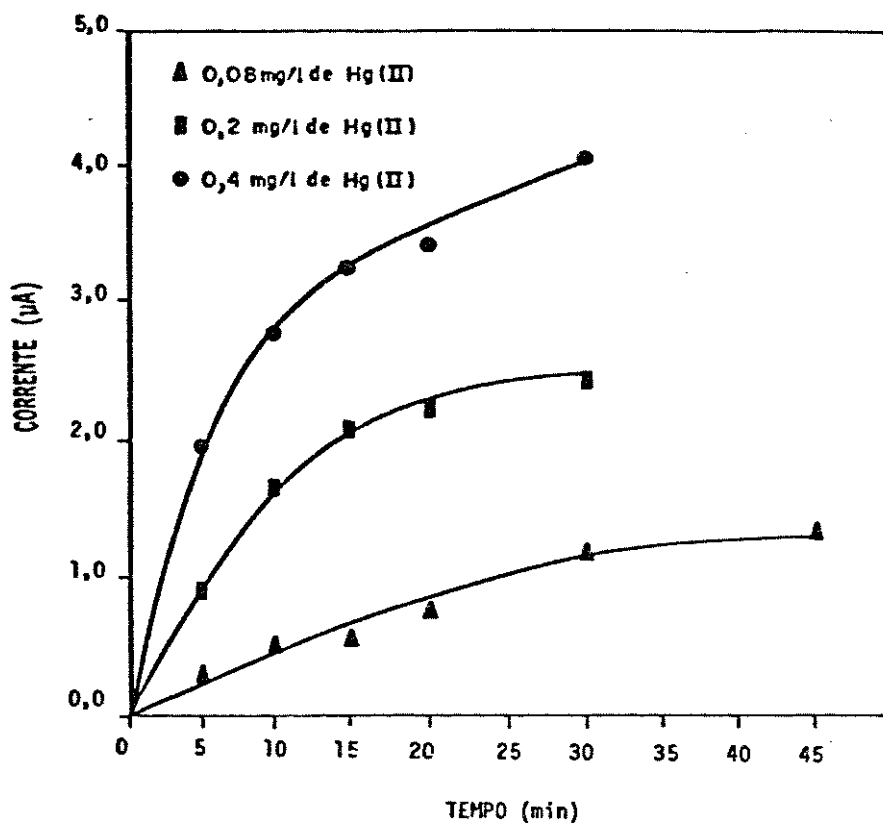


Figura 6.4 - Evolução da corrente de pico de redissolução do mercúrio, em KNO_3 10^{-2}M / KCl 3mM , como função do tempo de pré-concentração, a pH 4,0 em HNO_3 . Demais condições como na Fig.6. 2.

A relação entre a corrente de pico e o tempo de acumulação, para concentrações de 0,08, 0,2 e 0,4 mg/l de Hg^{2+} é apresentada na Figura 6.4. É evidente que a velocidade de acumulação dos ions Hg^{2+} depende da sua concentração e da saturação dos sítios ligantes à superfície do eletrodo. Este comportamento requer para quantificação o emprego de curvas de calibração, sendo imprópria a aplicação do método de adição padrão. Como a razão corrente de pico/tempo de acumulação, que é uma indicação da

velocidade de complexação, apresentou maior valor, para todas as concentrações estudadas, nos primeiros 5 min (Tab. 6.2) este foi o tempo adotado para a etapa de pré-concentração.

Tabela 6.2 - Variação da velocidade de complexação em função de concentração de Hg^{2+} e do tempo de acumulação. Condições como na Figura 6.4

Tempo (min)	Corrente* (μA)/Tempo (min)		
	0,08 mg/l	0,2 mg/l	0,4 mg/l
5	0,05	0,18	0,39
10	0,05	0,17	0,28
15	0,04	0,14	0,22
20	0,04	0,11	0,17
30	0,04	0,08	0,14
45	0,03	—	—

* média de 5 determinações

6.4.5-CONCENTRAÇÃO DO AGENTE MODIFICADOR

A concentração de Si-PMBI na pasta de carbono também foi um parâmetro analisado, uma vez que afeta a intensidade da corrente de pico, tanto porque determina a fração de mercúrio(II) livre que será complexada, em função das demais condições (tempo, pH, etc.), como por alterar a resistência elétrica da pasta de carbono. Pastas com 5,0, 10,0 e 20,0 % de sílica funcionalizada apresentaram a seguinte ordem de sensibilidade: 10,0 > 20,0 > 5,0 %

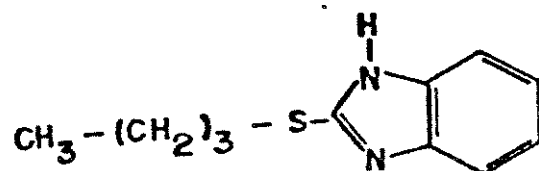
(Tab.6.3). Isto evidencia que existe um compromisso entre um maior número de sítios ligantes e o aumento da resistência elétrica, provocada por uma concentração mais alta de sílica. Resultados similares são encontrados na literatura para outros eletrodos de pasta de carbono modificados com espécies não condutoras^{8,43}.

Tabela 6.3 - Variação da corrente de pico de redissolução do mercúrio com o teor de Si-PMBI no EPCQM. $C_{Hg^{2+}} = 0,4 \text{ mg/l}$; 5 min de acumulação a pH 3,0 em HNO_3 ; $\Delta E = -50 \text{ mV}$

Si-PMBI (%)	Corrente (μA)
5,0	1,20
10,0	1,72
20,0	1,36
média de 4 determinações	

O complexante 2-Mercaptobenzimidazol (1) também foi avaliado como agente modificador (10% m/m na pasta) para pré-concentração de Hg^{2+} , entretanto o voltamograma obtido não apresentou sinal para mercúrio. Além disso, o grupo tiol (S-H) se oxida irreversivelmente na faixa de potencial adequada à determinação do analito. Mesmo quando foi utilizado o composto n-butil-2-mercaptobenzimidazol (3), que tem o grupo mercapto protegido pelo radical n-butila, não foi obtido o mesmo desempenho do ligante ancorado em sílica gel; a sensibilidade foi muito menor, apesar do número de sítios ligantes ser potencialmente mais alto, e a regeneração da superfície não foi possível. Este

resultado sugere que, aparentemente, a orientação espacial do ligante ancorado favorece a coordenação do íon metálico.



n-BUTIL-2-MERCAPTOBENZIMIDAZOL (3)

A eficiência da acumulação também é dependente do grau de funcionalização da sílica. Foi verificado que sílicas funcionalizadas em diferentes bateladas, apresentavam diferenças significativas nas suas capacidades de pré-concentrar Hg^{2+} .

Com o propósito de se verificar se a presença do ligante ancorado na sílica, ou mesmo da própria sílica, afetava o potencial de pico de redissolução do mercúrio, foram feitos experimentos (envolvendo deposição eletrolítica do analito) com um eletrodo de pasta de carbono não modificado e com um eletrodo de pasta de carbono contendo 10% de sílica não funcionalizada. Em ambos os casos não houve desvio do potencial de pico.

6.4.6-CONCENTRAÇÃO DE Hg^{2+}

A evolução da corrente de pico em função da concentração de Hg^{2+} é ilustrada pelas Figuras 6.5 e 6.6 que apresentam, respectivamente, os voltamogramas obtidos para várias concentrações de mercúrio(II) e a curva de calibração na faixa de 0,4 a 10,0 μM (0,08 a 2,0 mg/l).

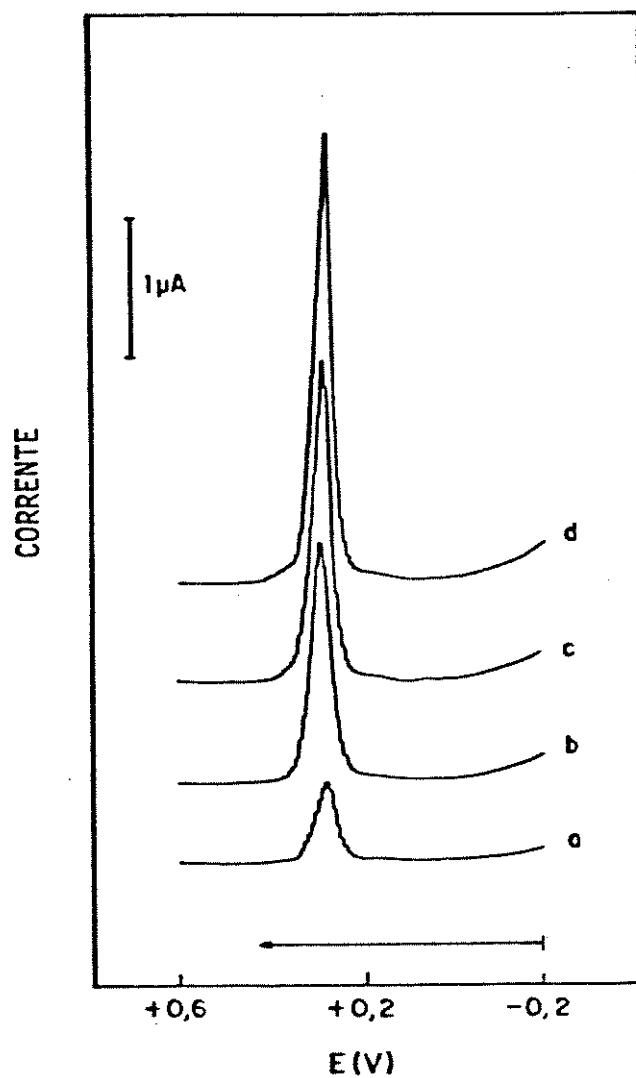


Figura 6.5 - Voltamogramas de Pulso Diferencial em KNO_3 $10^{-2}\text{M}/\text{KCl}$ 3 mM para diferentes concentrações de Hg^{2+} , após 5 min de pré-concentração a pH 3,0, ajustado com HNO_3 : (a) 0,2; (b) 0,4; (c) 0,6; (d) 0,8 mg/l. $\Delta E = 50$ mV; velocidade de varredura = 8mV/s..

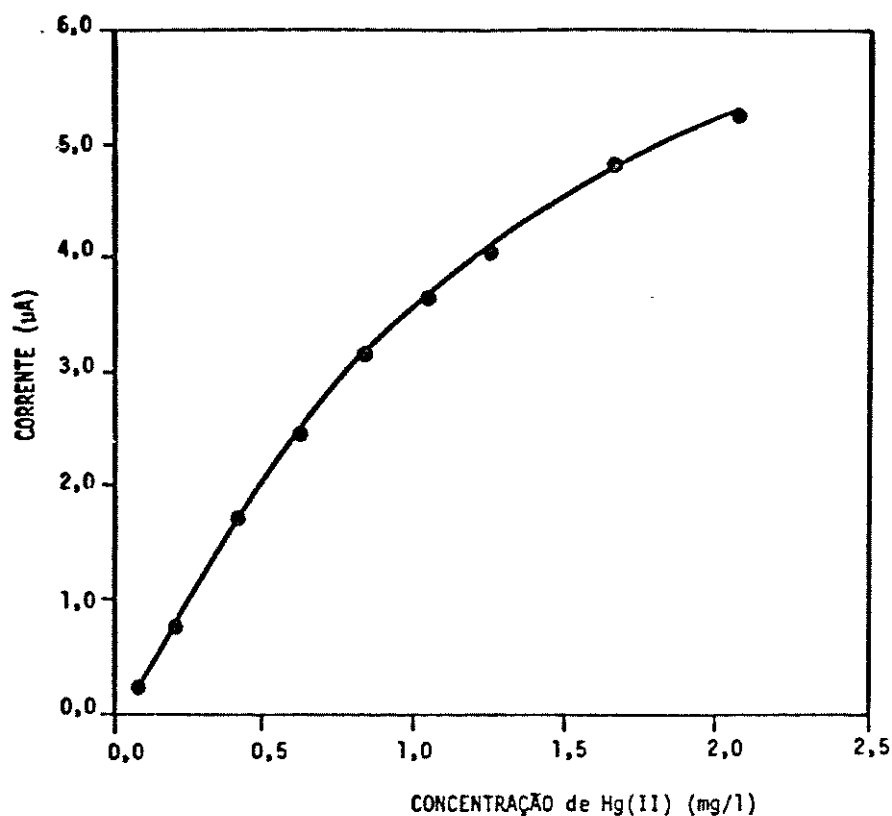


Figura 6.6 - Efeito da concentração de Hg(II) sobre a corrente de pico. (Demais condições como na Fig.6.5)

A Equação de regressão linear obtida para os primeiros 4 pontos da curva (0,08 a 0,6mg/l) foi:

$$i_p = 4,10C - 0,073 \quad \text{onde } i_p = \text{corrente de pico } (\mu\text{A}) \quad (6.2)$$

$$C = \text{concentração Hg(II) } (\text{mg l}^{-1})$$

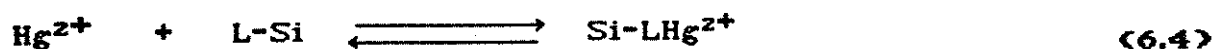
com um coeficiente de correlação $r = 0,9986$; e os demais pontos, incluindo o 4^o (0,6 - 2,0 ppm), se ajustam à equação de uma função logarítmica:

$$i_p = 2,35 \ln C + 3,555 \quad (6.3)$$

com coeficiente de correlação $r = 0,9996$.

Este desvio da linearidade observado para concentrações acima de 0,6 ppm é provocado pela saturação da superfície do eletrodo, que é um fenômeno usual em se tratando de pré-concentração em EQMs^{12,108}. Nestes casos, o uso de curvas de calibração permite quantificação sobre toda a faixa de concentração, enquanto que o método de adição padrão é apropriado para quantificação apenas dentro da faixa linear⁴¹.

O limite de detecção estimado a partir da relação sinal/ruído (S/N=3) da resposta para 0,08 mg/l de Hg²⁺, foi de 13 µg/l. Entretanto, nas condições da curva, 0,08 mg/l foi a concentração mínima detectada. Isto porque a fase de pré-concentração é a etapa determinante do limite de detecção real, pois é dependente do equilíbrio:



que para concentrações muito baixas de Hg²⁺ se desloca para a esquerda. Aumentando-se o tempo de pré-concentração para 30 min o limite de detecção real caiu para 40 µg/l.

Esta curva de calibração foi avaliada para amostras padrão (soluções aquosas) de mercúrio(II) e os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.4. Os desvios padrão (4,0 a 6,0%) para 6 replicatas e os erros relativos (3,0 a 6,5%), foram considerados satisfatórios para esta faixa de concentração, pois estão de acordo com aqueles esperados para eletrodos sólidos⁴¹.

Tabela 6.4 - Determinação de mercúrio(II) em amostras padrão. Condições como na Figura 6.6.

Amostra	$C_{Hg^{2+}}$ (mg/l)		$\delta(\%)^a$
	real	encontrada	
I	0,126	0,122 (3,2%) ^b	6,0
II	0,293	0,312 (6,5%)	6,0
III	0,753	0,798 (6,0%)	5,9
IV	1,500	1,558 (6,5%)	4,2

a - Estimativa do desvio padrão para 6 replicatas.

b - Erro relativo.

6.5-ESTABILIDADE DO EPCQM

Foi verificado que uma superfície condicionada mantém a reprodutibilidade por pelo menos 12 repetições imediatas da sequência acumulação/varredura/regeneração. Entretanto, após um período de aproximadamente 12 horas de repouso, seguido de novo condicionamento, esta mesma superfície voltava a apresentar uma resposta reprodutível, podendo portanto ser reutilizada para uma nova série de determinações.

Embora este comportamento parecesse indicar que uma mesma superfície poderia ser utilizada, com boa precisão, para "n" séries de medidas, na prática a cada no máximo 5 séries (mais frequentemente a cada 3), a superfície era trocada, em razão da sensibilidade do eletrodo sempre aumentar em relação à série

anterior. O EPCQM tornava-se tanto mais sensível quanto maior tivesse sido o tempo de repouso. Uma possível explicação para este fato é o surgimento de micro-fissuras na superfície, como consequência de um provável "ressecamento", provocado pela gradual evaporação do Nujol, resultando num aumento gradual da área superficial do eletrodo.

6.6-EFEITO DE OUTROS CÁTIOS METÁLICOS

O principal tipo de interferência em medidas voltamétricas com pré-concentração do analito à superfície de eletrodos quimicamente modificados, é a presença em solução de outras espécies capazes de interagir quimicamente com o agente modificador, ou com o próprio analito. Ions metálicos co-existentes com o mercúrio(II), podem interferir, sejam ou não eletroativos na faixa de potencial utilizada, caso haja competição pelos sítios ligantes do eletrodo.

A fim de se avaliar a seletividade do eletrodo, foi feito um estudo de interferência de vários cátions metálicos, e os resultados são apresentados na Tabela 6.5.

Os ions divalentes (Pb^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Gd^{+2} , Cu^{+2} e Ni^{+2}), presentes numa relação de até 100 vezes a concentração de Hg^{2+} (0,4 mg/lem HNO_3 $10^{-3}M$), praticamente não interferiram, enquanto que ions Ag^+ numa razão de concentração de 10:1 apresentaram significativa interferência. A interferência da prata em determinações voltamétricas de mercúrio e vice-versa é um fato usual^{12,58}.

Além da prata (Fig. 6.7b), o Cu(II) também apresentou eletroatividade na faixa de potencial em questão (Fig. 6.7c,d).

Tabela 6.5 - Efeito da presença de outros cátions metálicos na resposta voltamétrica do mercúrio em KNO_3 10^{-2} M/ KCl 3 mM. $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,4$ mg/l; 5 min de acumulação a pH 3,0; $\Delta E = -50$ mV.

ion metálico (X)	$C_X/C_{\text{Hg}^{2+}}$	Sinal relativo*
Pb(II)	100	0,97
Zn(II)	100	0,98
Co(II)	100	0,98
Ni(II)	100	0,99
Cd(II)	10	0,96
	100	1,02
Cu(II)	10	0,95
	100	1,03
Ag(I)	1	1,04
	10	1,37

* Relativo ao sinal na ausência de outros ions
média para 6 determinações

Testes feitos com mercúrio(I) demonstraram que esta espécie se liga à superfície do eletrodo na mesma ordem de grandeza com que o faz mercúrio(II).

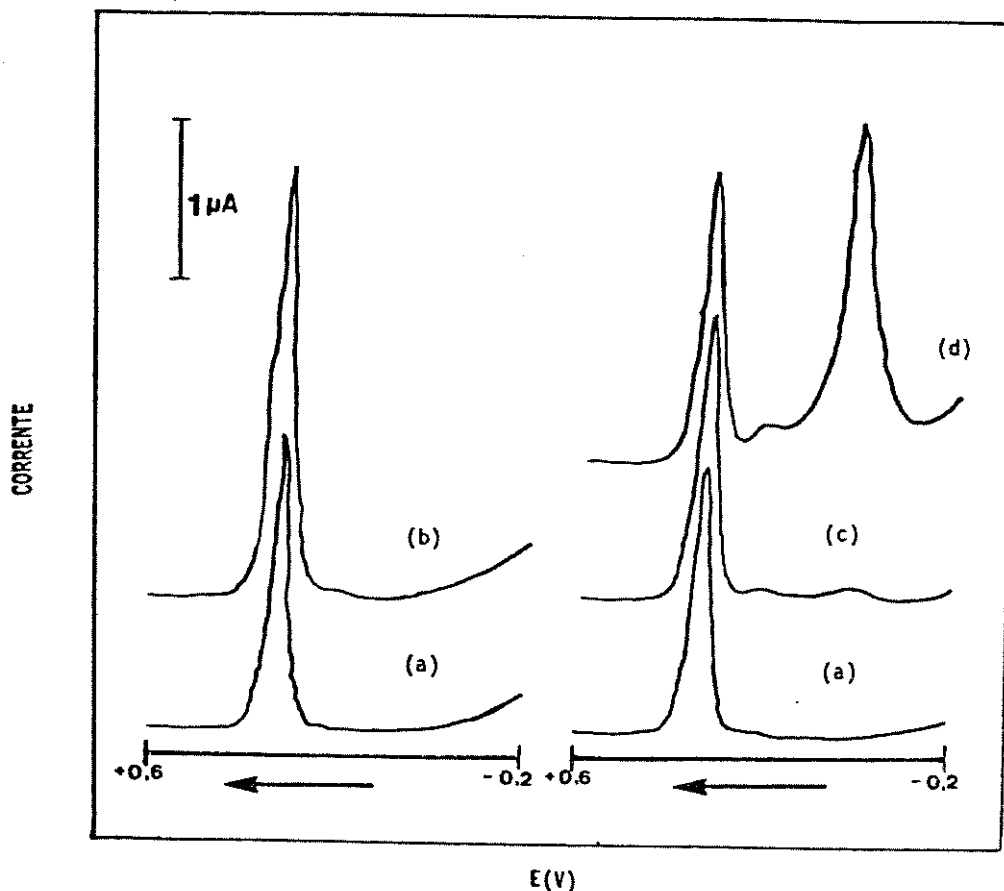


Figura 6.7 - Voltamogramas de Pulso Diferencial em KNO_3 , 10^{-2} M / KCl 3 mM para: (a) mercúrio; (b) mercúrio na presença de prata, $1/10$; (c) mercúrio na presença de cobre, $1/100$; e (d) cobre na solução de medida. $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,4 \text{ mg/l}$. $\Delta E = -50 \text{ mV}$.

6.7-AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ÂnIONS COMPLEXANTES COMO ELETROLITOS DE SUPORTE

Verificou-se que a presença de cloreto na solução de medida favorecia a redissolução do mercúrio. Portanto decidiu-se avaliar como eletrólitos de suporte, outros sais cujos ânions

formam complexos estáveis com Hg^{2+} . O principal objetivo deste estudo foi verificar a possibilidade de obtenção de um limite de detecção mais baixo.

Conforme mencionado no item 6.3, a princípio pensava-se que a presença de tais espécies na solução de medida voltamétrica provocaria a remoção, por complexação, dos íons Hg^{2+} acumulados à superfície do eletrodo, antes destes sofrerem redução. Esta hipótese se fundamentava na observação de que a presença de traços de cianeto, que é um complexante muito forte para Hg^{2+} , na referida solução, reduzia o sinal voltamétrico. Portanto era lógico supor a ocorrência deste fenômeno, também quando outros ligantes estivessem presentes na solução de medida.

Vários trabalhos sobre a determinação voltamétrica de mercúrio^{61,124}, indicam que soluções de tiocianato, e de cloreto, são meios apropriados para a redissolução anódica deste analito. Entretanto estes eletrólitos não foram a princípio considerados, porque em todos os casos apresentados, o mercúrio era primeiramente reduzido antes de ser colocado na presença destas espécies. Portanto não havendo o risco de ser removido do eletrodo.

Na Tabela 6.6 são apresentados os resultados obtidos quando tiocianato, iodeto, cianeto, cloreto, brometo e nitrato de potássio, e perclorato de sódio foram utilizados como eletrólitos de suporte. O meio mais eficiente, em termos de magnitude da corrente de pico, foi a solução de tiocianato.

Tabela 6.6 - Efeito do eletrólito de suporte sobre o potencial e a corrente de pico anódica do mercúrio. $C_{Hg^{2+}} = 0,4 \text{ mg/l}$ em $HClO_4$ 10^{-4} M ; 5 min de acumulação; $\Delta E = -50 \text{ mV}$.

Eletrólito ($10^{-2}M$)	Potencial inicial (V)	Potencial de pico (V)	Corrente de pico (μA)	$\log \beta_4$
$NaClO_4$	-0,2	0,536	0,18	—
KCl	-0,2	0,248	1,81	15,07
KBr	-0,2	0,122	1,30	21,00
	-0,4		1,83	
KSCN	-0,2	0,146	2,20	21,90
	-0,4		3,17	
KI	-0,4	-0,092	0,96	29,83
	-0,6		1,19	
KCN	-0,6	-0,361	0,22	41,52

β_4 = constante de estabilidade do complexo $Hg(A)_4^{2-}$
 média de 4 determinações

Neste ponto do trabalho verificou-se que a amplitude do pulso até então aplicado era negativa (-50mV). Portanto foi feito, em meio contendo tiocianato, um estudo do efeito desta variável sobre a corrente de pico do mercúrio (Tab. 6.7).

Tabela 6.7 - Efeito da amplitude do pulso sobre a corrente e o potencial de pico anódico do mercúrio em KSCN $10^{-2}M$. $C_{Hg^{2+}} = 0,4$ mg/l a pH 4,0 em $HClO_4$; 5 min de acumulação; Potencial inicial = 0,4 V.

Amplitude do Pulso (mV)	Corrente de pico (μA)	Potencial de pico (V)
-50	3,2	0,146
+30	7,8	0,138
+50	15,0	0,134

média de 3 determinações

Somando-se os fatores, melhor eletrólito de suporte e amplitude de pulso mais eficiente, aos demais parâmetros já otimizados, foi obtido um ganho de aproximadamente 6 vezes na corrente de pico, em relação aos valores obtidos anteriormente, em KNO_3/KCl , para uma dada concentração de mercúrio, mantendo-se constantes as demais condições. Entretanto o limite de detecção real não foi alterado na mesma proporção, confirmando que a concentração mínima detectável é função muito mais das condições de acumulação do que das condições de medida.

A Figura 6.8 mostra a curva corrente versus concentração na faixa de $1,1 - 7,2 \times 10^{-7}M$ (22 a 145 $\mu g/l$), obtida sob uma amplitude de pulso de +50mV em solução de tiocianato. Sob estas condições o limite de detecção se situou entre $1,1 - 1,8 \times 10^{-7}M$ (29 e 36 $\mu g/l$).

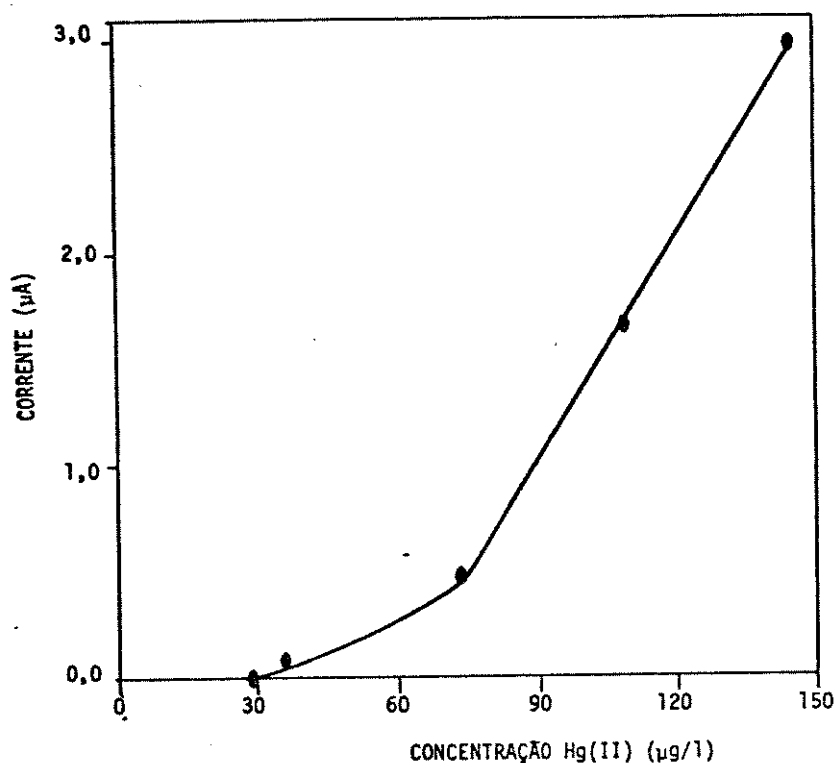


Figura 6.8 - Dependência, da corrente de pico de redissolução de mercúrio em $\text{KSCN } 10^{-2}\text{M}$, com a concentração de Hg^{2+} na solução de acumulação a pH 4,0, ajustado com HClO_4 . $\Delta E = 50 \text{ mV}$; velocidade de varredura = 8 mV/s ; $\text{PI} = -0,4 \text{ V}$.

6.7.1-AVALIAÇÃO PRELIMINAR DA POTENCIALIDADE DO ELETRODO QUANTO À DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE.

De acordo com o esperado, os dados da Tabela 6.5 mostram que o potencial de pico para a reoxidação do mercúrio em um dado meio complexante é menor que aquele correspondente à esta mesma reoxidação em um eletrólito que não complexa Hg^{2+} , como é o caso

do perclorato. A Figura 6.9 demonstra existir uma relação linear entre E_p e o logaritmo (na base 10) da constante de formação β_4 , da espécie de coordenação HgA_4^{2-} ($A^- = Cl^-, SCN^-, Br^-, I^-$ e CN^-).

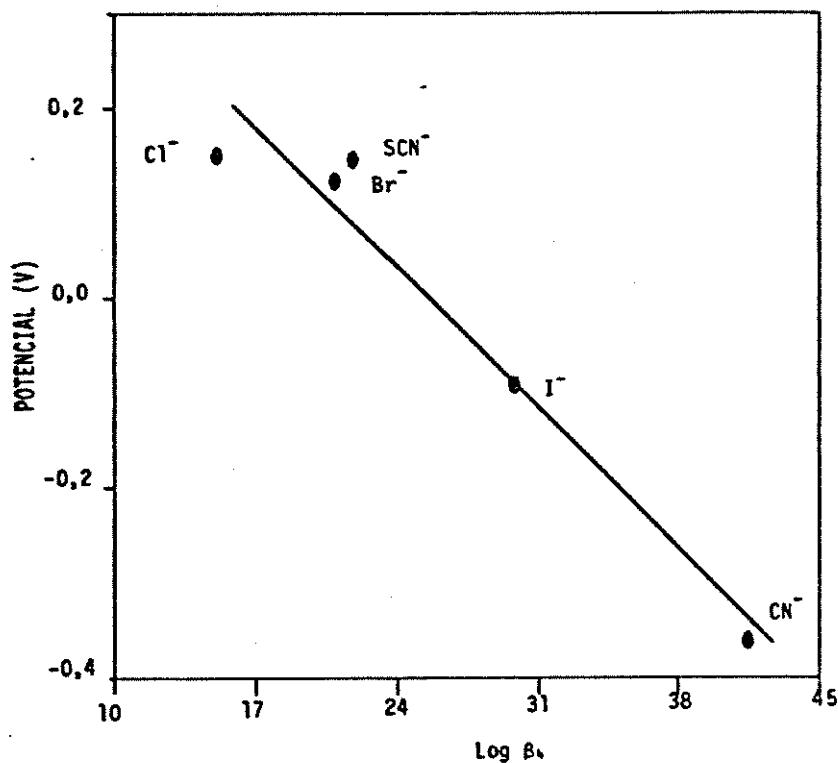


Figura 6.9 - Variação do potencial de pico de redissolução do mercúrio com o logaritmo da constante de estabilidade (β_4) do complexo de mercúrio(II), que se forma no respectivo meio de redissolução. $\Delta E = -50$ mV; $[L] = 10^{-2}$ M.

Para processos eletrodicos reversiveis, de reducao de um ion metalico em um meio complexante, Lingane derivou, a partir da Equacao de Nernst, a seguinte relacao entre a concentracao molar do ligante no equilibrio, [L], a constante de formacao β_p do complexo metalico ML_p e o desvio no potencial de meia onda $\Delta E_{1/2}$, ou no potencial de pico ΔE_p , provocado pela presenca deste ligante¹²⁵:

$$(E_{1/2})_{\text{complexo}} - (E_{1/2})_{\text{ion livre}} = -\frac{0,0591}{n} \log \beta_p - \frac{0,0591}{n} \log [L]^p \quad (6.5)$$

Sendo conhecidos $\Delta E_{1/2}$ e [L] e possivel, pela aplicacao da Equacao 6.5 o calculo da composicao de uma dada especie ML_p e de sua constante de formacao β_p .

Fazendo-se para a reacao eletrodica de redissolucao do mercurio, a superficie do EPCQM desenvolvido, consideracoes analogas as de Lingane, chegou-se a Equacao:

$$(E_p)_{\text{complexo}} - (E_p)_{\text{ion livre}} = -\frac{0,0591}{2} \log \beta_p - \frac{0,0591}{2} \log [L]^p \quad (6.6)$$

para $p = 4$ e $[L] = 1 \times 10^{-2} M$

$$\Delta E_p = -0,02955 \log \beta_4 + 0,2364 \quad (6.7)$$

No item 6.2 foi concluido que o processo eletrodico de reoxidacao do mercurio a superficie do eletrodo de pasta de carbono modificado com Si-PMBI nao era reversivel. Entretanto esta reversibilidade e dependente do meio em que ocorre a redissolucao, e no caso citado o meio era KNO_3/KCl .

Gunasinghan¹²⁴ e col. fizeram um estudo do efeito do meio na redissolução voltamétrica de mercúrio, e concluíram que em soluções de tiocianato, iodeto e brometo o processo de eletrodo era reversível; sendo irreversível em soluções contendo nitrato, sulfato cloreto e EDTA.

Os resultados de Gunasinghan e a linearidade da curva $E_p = f(\log\beta_4)$, sugeriram ser possível se fazer uma estimativa, por meio da Equação 6.7, com os dados da Tabela 6.5, dos valores das constantes de estabilidade β_4 para os vários eletrólitos estudados. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6.8, na forma de logaritmo, juntamente com valores da literatura¹²⁶.

Tabela 6.8 - Valores de $\log\beta_4$ obtidos experimentalmente, e encontrados na literatura, para alguns ligantes aniônicos que complexam Hg^{2+} .

Ligante	$\log\beta_4$	
	experimental	literatura
Cl^-	17,73	15,07
SCN^-	21,19	21,90
Br^-	22,01	21,00
I^-	29,25	29,83
CN^-	38,35	41,52

Para os sistemas considerados reversíveis, os respectivos $\log \beta_4$ são relativamente próximos aos da literatura, diferindo no máximo em uma ordem de magnitude. Este fato confirma a reversibilidade da reação de eletrodo nestes meios. Em soluções de cloreto e cianeto, os valores de $\log \beta_4$ são aproximadamente 3 ordens de magnitude respectivamente maior e menor que os esperados. Isto significa que nestes meios o processo de redissolução é não reversível ou não Nernstiniano.

A técnica de Voltametria Cíclica foi aplicada a uma solução de KSCN 10^{-2} M contendo Hg^{2+} (10^{-4} M). Entretanto não foi possível uma avaliação da reversibilidade da reoxidação do mercúrio neste meio, pois o pico da reação inversa (redução), sob as velocidades de varredura aplicadas (10, 20, 50 e 100 mV/s), não apareceu (Fig. 6.10). Este fenômeno é devido à reação química entre o ligante (SCN^-) e a espécie Hg^{2+} que sucede a etapa de transferência de elétrons, e ocorre antes da varredura inversa.

A ausência deste pico não é um dado suficiente para se concluir sobre a irreversibilidade de um processo de eletrodo. Pois admitindo-se que a transferência de carga mantem-se reversível, a reação química sucessiva pode ser superada a velocidades de varredura mais rápidas¹⁹.

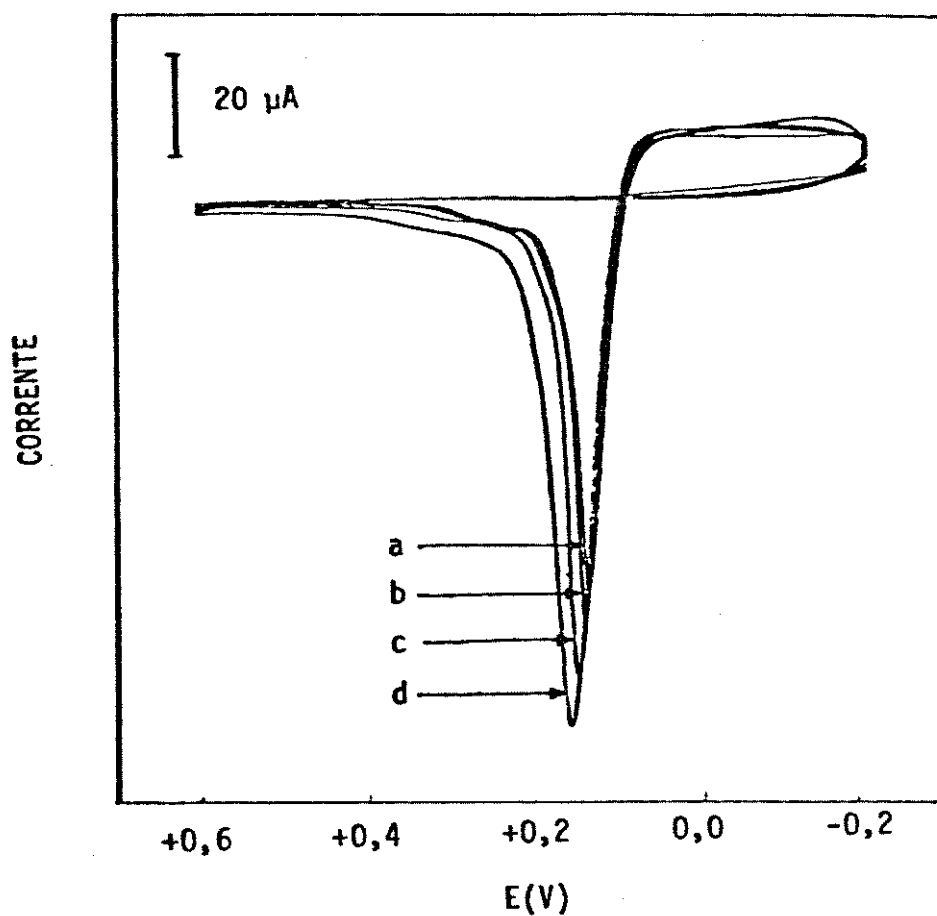


Figura 6.10 - Voltamograma cíclico repetitivo com o EPCQM para mercúrio em solução de KSCN 10^{-2} M sob várias velocidades de varredura: (a) 10; (b) 20; (c) 50 e (d) 100 mV/s. $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,4$ g/l.

A Equação 6.5 também possibilita o cálculo do número de coordenação "p" do complexo formado. Considerando-se que em uma

certa faixa de concentração do ligante existe apenas uma espécie de coordenação, temos

$$\Delta E_{1/2} = -p \frac{0,0591}{n} \Delta \log[L]^p \quad (6.8)$$

Sendo assim um gráfico de potencial de meia-onda, ou potencial de pico, versus $\log[L]$ é uma linha reta, cuja inclinação é $-p \frac{0,0591}{2}$. Se n é conhecido, a razão de combinação "p" do ligante para o ion metálico pode ser calculada.

A fim de se confirmar a reversibilidade do processo de redissolução do mercúrio em tiocianato, através do cálculo de "p" pela Equação 6.4; e ao mesmo tempo se avaliar a potencialidade do eletrodo desenvolvido quanto à sua adequação a estudos desta natureza, foram realizados experimentos variando-se a concentração deste ligante (Tab. 6.9).

Tabela 6.9 - Efeito da concentração de KSCN na solução de medida, sobre a corrente e o potencial de pico de redissolução do mercúrio. $C_{Hg^{2+}} = 0,4 \text{ mg/l}$; $\Delta E = 30 \text{ mV}$; $P_I = -0,4 \text{ V}$.

C_{SCN^-} (M)	corrente de pico (μA)	potencial de pico (V)
1,0	12,7	-0,104
$1,0 \times 10^{-1}$	9,4	0,023
$1,0 \times 10^{-2}$	7,8	0,138
média de 4 determinações		

A Figura 6.11 mostra que existe uma relação linear entre E_p e $\log[L]$. O valor de p calculado (4,1) a partir da inclinação desta reta foi apenas 2,5% mais alto que o valor esperado (4,0), confirmando o comportamento Nerstiniano do processo de eletrodo em solução de tiocianato. Um estudo mais preciso exige o ajuste da força iônica¹²⁷.

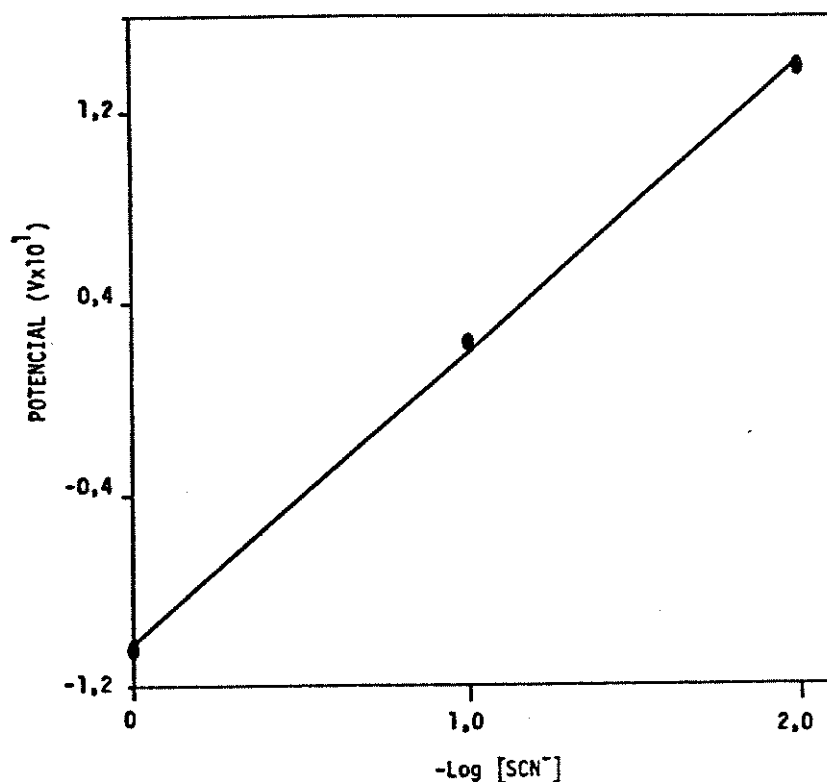


Figura 6.11- Variação do potencial de pico de redissolução do mercúrio com a concentração de KSCN, como eletrólito de suporte.

6.7.3-AVALIAÇÃO DO EFEITO DE ÂnIONS COMPLEXANTES NA SOLUÇÃO DE ACUMULAÇÃO

Ânions como Cl^- , Br^- , SCN^- , I^- e CN^- , entre outros, formam complexos bastante estáveis com o ion Hg^{2+} (vide Tabela 6.5). A

adição de qualquer destas espécies a uma solução contendo uma dada concentração inicial deste cátion metálico, provoca uma redução no número de íons Hg^{2+} livres, que será função da concentração do ligante e da constante de estabilidade do complexo formado.

Considerando-se que apenas o mercúrio não complexado pode se ligar à superfície do eletrodo de trabalho, o fato mencionado resulta na queda da corrente de pico do mercúrio. Portanto, a princípio, existe a possibilidade de se relacionar a concentração de qualquer destes ânions na solução de acumulação (dentro de uma certa faixa), com esta corrente de pico, em consequência do equilíbrio:



+

nA^- (solução)



$Hg(A)_n^{2-n}$

onde: L-Si = ligante ancorado
presente na pasta

e

A^- = ânion complexante

Dentre os ânions citados, cianeto é o que complexa Hg^{2+} com maior força ($\log \beta_4 = 41,52$), e foi portanto escolhido a fim de se avaliar esta possibilidade. Entretanto este princípio pode ser estendido a todos os demais.

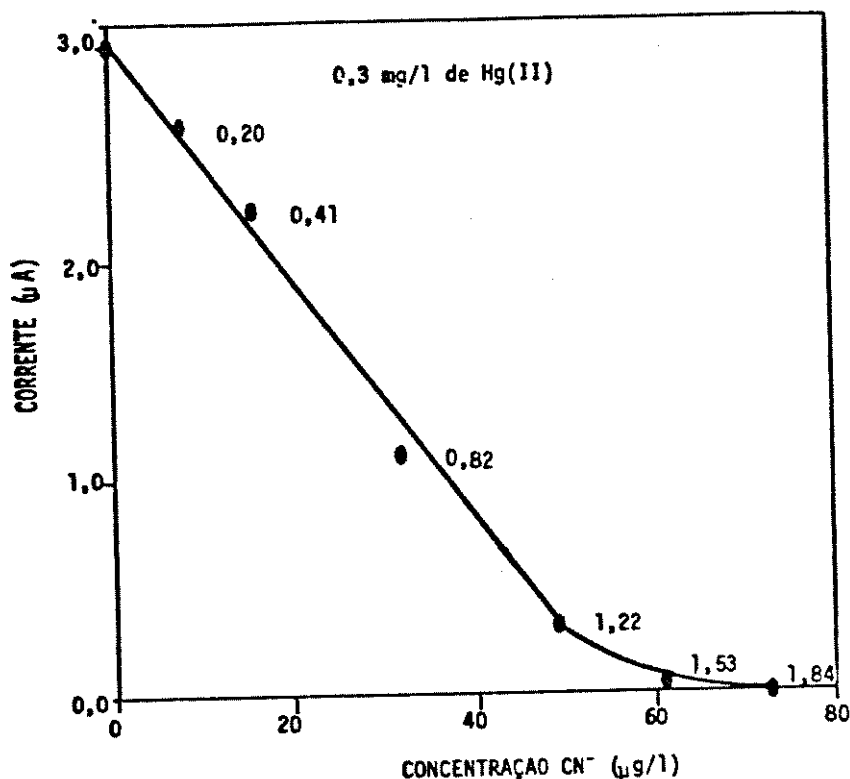


Figura 6.12 - Variação da corrente de pico do mercúrio em $\text{KSCN } 10^{-2}\text{M}$, com a concentração de íons cianeto na solução de acumulação a pH 4,0 em HClO_4 . $C_{\text{Hg}^{2+}} = 0,3 \text{ mg/l}$, 5 min de acumulação; $\Delta E = 30 \text{ mV}$; $PI = -0,4 \text{ V}$.

A toxicidade do íon cianeto é amplamente conhecida, e a sua presença em efluentes industriais deve ser rigorosamente controlada, por meio de uma metodologia analítica capaz de detectar teores deste poluente a níveis de microgramas/litro.

A Figura 6.12 mostra que nas condições adotadas foi obtida

uma resposta linear para cianeto na faixa de 8 a 50 $\mu\text{g/l}$, segundo a Equação de regressão:

$$i_p = -86,60C_{\text{CN}^-} + 9,047 \quad (6.10)$$

A reta apresentou um coeficiente de correlação $r=0,9970$. A corrente (i_p) e a concentração de cianeto (C_{CN^-}) são expressas em μA e mg/l respectivamente. Os números ao lado dos pontos na curva representam a razão molar entre o ligante adicionado à solução de acumulação e o mercúrio(II) presente.

Aplicando-se o procedimento proposto, foi determinada a concentração de cianeto em uma amostra padrão (Tab.10). O valor encontrado apresentou um erro relativo de 1,2%, sendo igual a 8% a estimativa do desvio padrão para 5 medidas independentes.

Tabela 6.10 - Determinação de CN^- em amostra padrão. Condições como na Figura 6.1

C_{CN^-} ($\mu\text{g/l}$)		\diamond % ^a	erro %
real	encontrada		
24,3	24,0	8,0	1,2

a - estimativa do desvio padrão para 5 replicatas

O limite de detecção estimado para cianeto livre foi de $1,8 \times 10^{-8} \text{M}$ ($0,9 \mu\text{g/l}$), com base no limite de detecção para mercúrio(II) ($1,8 \times 10^{-7} \text{M}$). Admitindo-se ser necessária uma razão

mínima entre as concentrações de CN^- e Hg^{2+} de 0,1, para se obter uma queda mensurável na corrente de pico.

Sendo o objetivo imediato deste estudo apenas a avaliação da potencialidade deste EQM quanto à sua utilização neste tipo de análise indireta, não foi feita uma avaliação da sua seletividade. Entretanto espera-se que qualquer espécie capaz de formar complexos com Hg^{2+} seja um interferente em potencial na determinação de cianeto. Portanto no caso de amostras reais, há a necessidade desta detecção ser acoplada a uma etapa apropriada de separação prévia, por exemplo a difusão do analito, como HCN, através de uma membrana fosfolipídica permeseletiva¹²⁸. Este método de separação é especialmente adequado para sistemas de análise por injeção em fluxo.

Conforme já mencionado, esta forma de detecção indireta¹²⁹ pode ser estendida à outras espécies não eletroativas, complexantes para Hg^{2+} .

A Figura 6.13 mostra como a intensidade do sinal voltamétrico do mercúrio é afetada pela adição de cloreto à solução de acumulação. Em função da estabilidade dos respectivos complexos, é necessária uma razão molar (números ao lado dos pontos das curvas, nas Figuras 6.12 e 6.13) $\text{Cl}^-/\text{Hg}^{2+}$ mais alta que a razão molar $\text{CN}^-/\text{Hg}^{2+}$, para que seja obtida uma redução de mesma magnitude na corrente de pico.

Estes dados preliminares para cloreto demonstram a potencial possibilidade deste analito ser determinado em concentrações da ordem de 10^{-5}M .

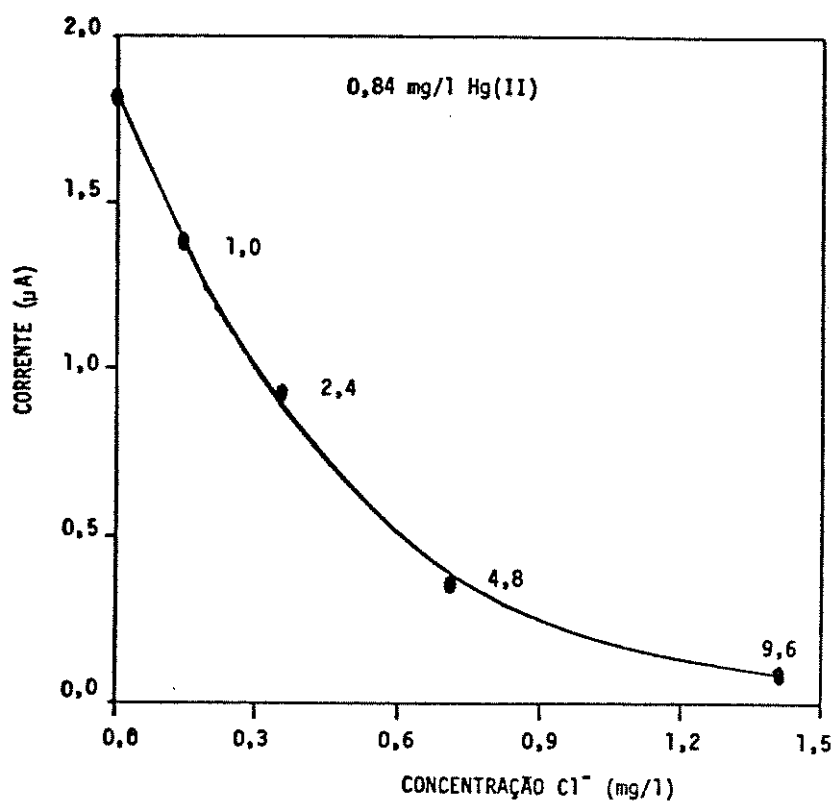


Figura 6.13 - Variação da corrente de pico de redissolução do mercúrio em KCl $10^{-2}M$, com a concentração de íons cloreto na solução de acumulação, a pH 3,0 em HClO₄. $\Delta E = -50$ mV; PI = -0,2 V.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

Este estudo demonstra, em primeiro lugar, a potencialidade de sílicas gel funcionalizadas serem utilizadas como modificadores de eletrodos (especialmente de pasta de carbono), para análises voltamétricas; e em particular, que a espécie 3(2-tiobenzimidazolil)propil-silica gel é apropriada para a modificação de um eletrodo pasta de carbono (EPCQM), com capacidade de pré-concentrar seletivamente mercúrio(II) por meio de um esquema não-eletrolítico.

A determinação de mercúrio pré-concentrado à superfície do EPCQM, por meio de Voltametria de Redissolução, no modo Pulso Diferencial, torna o eletrodo suficientemente sensível a mercúrio(II) em concentrações na faixa de $1,8 \times 10^{-7}$ - $1,0 \times 10^{-5}$ M; para um período de pré-concentração de 5 min. O limite inferior pode ser mais baixo se o tempo de acumulação for maior.

A facilidade de preparo do EPCQM, comparada à preparação mais elaborada de outros eletrodos modificados^{58,105}, ou ao alto custo dos eletrodos de ouro é um aspecto vantajoso do eletrodo desenvolvido.

A grande afinidade do ligante por íons Hg^{2+} , permite uma acumulação, sob condições que garantem seletividade em relação a outros íons metálicos presentes. Comparado com o procedimento convencional de redissolução (deposição

eletrolítica) e com outros EQM ^{108,130}, o EPCQM desenvolvido discriminou bem a presença de Cu(II), em pelo menos até 100 vezes a concentração de mercúrio, a pH 3,0. Tendo-se como meta fins analíticos, este fato representa uma grande vantagem. A valores de pH mais baixos, esta seletividade aumenta, embora com algum prejuízo da sensibilidade.

O método recomendado para regeneração da superfície, requer é verdade, um cuidado maior devido à manipulação de soluções de cianeto. Entretanto a possibilidade desta regeneração representa uma vantagem sobre outros EPCQM ^{57,130}, cujas superfícies não podem ser regeneradas, havendo portanto a necessidade de serem renovadas a cada medida, o que resulta num alto consumo de pasta.

Em consequência da eficácia desta regeneração, uma mesma superfície pode ser utilizada para pelo menos 3 séries de 12 medidas consecutivas, desde que haja um período de repouso (aproximadamente 12 horas) entre uma série e outra.

O limite de detecção real para mercúrio(II), considerando-se um período de pré-concentração de 5 min, com redução e redissolução em KSCN 10^{-2} M, foi $1,8 \times 10^{-7}$ M (36 μ g/l). Este valor é sem dúvida muito mais alto que os obtidos para a determinação de mercúrio por espectrometria de absorção atômica, ou mesmo por redissolução anódica com pré-concentração eletrolítica. Entretanto é mais baixo que os obtidos (com base na relação sinal/ruído = 3) com outros EQM ^{57,108}, quando é utilizada apenas acumulação química. Portanto o EPCQM desenvolvido pode

ser aplicado à análise de amostras com um grau de contaminação por mercúrio da ordem de 10^{-7} M.

Embora a redissolução em soluções de tiocianato dê origem a correntes de pico mais altas que nos demais eletrólitos estudados, o limite de detecção neste meio ($36 \mu\text{g/l}$ em $\text{KSCN } 10^{-2}\text{M}$), não foi muito menor que o verificado em KCl ($80 \mu\text{g/l}$ em KCl 3mM). Portanto para fins práticos KCl é o melhor eletrólito de suporte, por ser mais fácil de ser manipulado.

Com relação à amplitude de pulso, também é indiferente a aplicação de qualquer dos 3 valores estudados, visto que o limite de detecção real é muito mais função das condições de acumulação.

O desenvolvimento de um método analítico para mercúrio(II) em amostras reais, exige a ausência ou a prévia eliminação de espécies que formam complexos não lábeis com Hg^{2+} .

Este estudo demonstrou também a viabilidade de desenvolvimento de métodos analíticos indiretos, para espécies que complexam Hg^{2+} . Cianeto livre por exemplo, pode ser determinado em concentrações da ordem de 10^{-7}M , enquanto para cloreto existe a possibilidade de determinação em concentrações tão baixas quanto 10^{-5}M .

A reprodutibilidade e a exatidão das medidas obtidas com o EPCQM desenvolvido são satisfatórias, considerando-se a faixa de concentração e o fato deste ser um eletrodo sólido.

Preliminarmente pode-se concluir também, que o EPCQM desenvolvido é viável para estudos visando a determinação de constantes de estabilidade de sistemas Hg(II)-Ligante.

A partir do desenvolvimento deste eletrodo, ficam delineadas algumas possibilidades de trabalhos futuros, entre outros:

- Estudos envolvendo a determinação de Ag(I) e Cu(II); já está em andamento no grupo, um programa de tese de doutorado visando a determinação de Cu(II) com este EPCQM;

- Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação indireta de espécies não eletroativas, complexantes de Hg(II), Ag(I) e Cu(II).

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 Vogel. A., *Análise Inorgânica Quantitativa*, Editora Guanabara, Rio de Janeiro (1981) pag 468.
- 2 Murray, R. W., Ewing, A. G. e Durst, R. A., *Anal. Chem.*, 59(5) (1987) 379A.
- 3 Guadalupe, A. R., Abruña, H. D., *Anal. Lett.*, 19(15&16) (1986) 1613.
- 4 Price, J. F. e Baldwin, R. P., *Anal. Chem.*, 52(12) (1980) 1940.
- 5 Guadalupe, A. R., Jhaveri, S. S., Liu, K. E., Abruña, H. D., *Anal. Chem.*, 59(19) (1987) 2436.
- 6 Baldwin, R. P., Christensen, J. K. e Kryger, L., *Anal. Chem.*, 58(8) (1986) 1790.
- 7 Cha, S. K. e Abruña, H. D., *Anal. Chem.*, 62(3) (1990) 274.

- 8 Sugawara, K., Tanaka, S. e Taga, M., *Analyst*, **116**(2) (1991) 131.
- 9 Zhang, G. e Fu, C., *Talanta*, **38**(12) (1991) 1481.
- 10 Kauffmann, J. M., Patriarche, G. J. e Sanchez-Batanero, P., *Anal. Chim. Acta.*, **236**(2) (1990) 299.
- 11 Chastel, O., Kauffmann, J. M., Patriarche, G. J. e Christian, G. D., *Talanta*, **37**(2) (1990) 213.
- 12 Wang, J. e Martinez, T., *Anal. Chim. Acta.*, **207** (1988) 95.
- 13 Wang, J., Golden, T., Varughese, K. e El-Rayes, I., *Anal. Chem.*, **61**(5) (1989) 508.
- 14 Hernández, L. Melguizo, J. M., Blanco, M. H. e Hernández, P., *Analyst*, **114** (3) (1989) 397.
- 15 Vohra, S. K., *Trends Anal. Chem.*, **2**(3) (1983) 57.
- 16 Dahmen, E. A. M. F., *Electroanalysis: Theory and Applications in Aqueous and non Aqueous Media and in Automated Chemical Control*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam (1986) pag. 224.

- 17 Riley, T. e Watson, A., *Analytical Chemistry by Open Learning: Polarography and Other Voltammetric Methods*, John Wiley & Sons, London (1987).
- 18 Skoog, D. A., West, D. M. e Holler, F. J., *Fundamentals of Analytical Chemistry*, Saunders College Publishing, 6th edition, New York (1992) pag 471.
- 19 Bond, A. M.; *Modern Polarographic Methods in Analytical Chemistry*, Marcel Dekker, Inc., New York (1980).
- 20 Flato, J. B., *Anal. Chem.*, 44(11) (1972) 75A.
- 21 Wang, J., *Stripping Analysis: Principles, Instrumentation and Applications*, VCH Publishers, Deerfields Beach (1985).
- 22 Eccles, G. N., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.*, 22(5) (1991) 345.
- 23 Christian, G. D., *Analytical Chemistry* (4th edition), John Wiley & Sons, New York (1986) pag 335.
- 24 Osteryoung, J., *J. Chem. Educ.*, 60(4) (1983) 296.
- 25 Forsman, U., *Anal. Chim. Acta*, 156 (1984) 43.

- 26 Ciszewky, A. e Wang, J., *Analyst*, 117(6) (1992) 985.
- 27 Ortiz, R., Márquez, O. e Márquez, J., *Anal. Chim. Acta*, 215 (1988) 307.
- 28 Luther, G. W., III, Swartz, C. B., Ullman, W. J., *Anal. Chem.*, 60(17) (1988) 1721.
- 29 Khodari, M. Vire, J-C., Patriarche, G. J, e Ghandour, M. A., *Anal. Lett.*, 23(10) (1990) 1873.
- 30 Villar, J. C. C., García, A. G. e Blanco, P. T., *Anal. Chim. Acta*, 256(2) (1992) 231.
- 31 Abo El Maali, N., Vire, J. C., Patriarche, G. J. e Ghandour, M. A., *Analisis*, 17(4) (1989) 213.
- 32 Hart, J. P. e Wring, S. A., *Anal. Proceed.*, 28(1) (1991) 4.
- 33 Lejeune, R., *Anal. Chim. Acta*, 256(1) (1992) 59.
- 34 van den Berg, G. M. G. e Huang, Z. Q., *Anal. Chim. Acta*, 164 (1984) 209.

- 35 Wang, J. e Mahmoud, J., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 327 (1987) 789.
- 36 van den Berg, C. M. G., *Analyst*, 114(12) (1989) 1527.
- 37 Yokoi, K. e van den Berg, C. M. G., *Anal Chim. Acta*, 245(2) (1991) 167.
- 38 Apte, S. G., Gardner, M. J., Ravenscroft, J. E. e Turrel, J. A., *Anal. Chim. Acta*, 235(2) (1990) 287.
- 39 van den Berg, C. M. G., *Anal. Proceed.*, 28(3) (1991) 58.
- 40 van den Berg, C. M. G. e Boussemart, M., *Anal. Proceed.*, 28(3) (1991) 68.
- 41 Wang, J., *Am. Lab.*, 5 (1985) 41.
- 42 Wang, J., Freiha, B. A., *Anal. Chem.*, 56(4) (1984) 849.
- 43 Gao, Z., Wang, G., Li, P. e Zhao, Z., *Anal. Chem.*, 63(10) (1991) 953.
- 44 Katz, E. Yu., Solov'ev, A. A., *J Electroanal. Chem.*, 261(1) (1989) 217.

- 45 Cheek, G. T. e Nelson, R. F, *Anal. Lett.*, **A11(5)** (1978) 399.
- 46 Dong, S. e Che, G., *J. Electroanal. Chem.*, **302** (1991) 103.
- 47 Atoguchi, T., Aramata, A., Kazuzaka, A. e Enyo, M., *J. Electroanal. Chem.*, **318(1+2)** (1991) 309.
- 48 Praximos, A. S., Günther, H., Schonedding, D. J. M. e Simon, H., *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **25(3)** (1991) 425.
- 49 Wang, J. e Golden, T., *Anal. Chem.*, **63(13)** (1989) 1397.
- 50 Nelson, A., *Anal. Proceed.*, **28(3)** (1991) 64.
- 51 Yamagishi, A. e Aramata, A., *J. Electroanal. Chem.*, **191** (1985) 449.
- 52 Coche, L. e Moutet, J. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **109(22)** (1987) 6887.
- 53 Cox, J. A. e Kulesza, P. J., *Anal. Chim. Acta.*, **154** (1983) 71.
- 54 Wang, J., Greene, B. e Morgan, C., *Anal. Chim. Acta*, **158** (1984) 15.

- 55 Miwa, T., Jin, L. T. e Mizuike, A., *Anal. Chim. Acta*, **160** (1984) 135.
- 56 Gardea-Torredey, J., Darnall, D. e Wang, J., *Anal. Chem.*, **60**(1) (1988) 72.
- 57 Wang, J. e Bonakdar, M., *Talanta*, **35**(4) (1988) 277.
- 58 Labuda, J. e Plaskon, V., *Anal. Chim. Acta*, **228**(2) (1990) 259.
- 59 Sugawara, K., Tanaka, S. e Taga, M., *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **26**(3) (1991) 469.
- 60 Dong, K. L., Kryger, L., Christensen, J. K. e Thomsen, K. N., *Talanta*, **38**(1) (1991) 101.
- 61 Gao, Z., Li, P. e Zhao, Z., *Microchem. J.*, **43**(2) (1991) 121.
- 62 Gao, Z., Ivaska, A. e Li, P., *Anal. Sci.*, **8**(6) (1992) 337.
- 63 Imisides, M. D., Wallace, G. G. e Wilke, E. A., *Trends Anal. Chem.*, **7**(4) (1988) 143.
- 64 Merz, A., *Topics in Current Chemistry*, **152** (1990) 49.

- 65 Murray, R. W., Ewing, A. G. e Durst, R. A., *Anal. Chem.*, 59(5) (1987) 379 A.
- 66 Bard, A. J., *J. Chem. Educ.*, 60(4) (1983) 302.
- 67 Bianco, P., Haladjian, J. e Bourdillon, G., *J. Electroanal. Chem.*, 293 (1990) 151.
- 68 Ianniello, R. M., *Anal. Lett.*, 25(1) (1992) 125.
- 69 Moreira, J. G., Pavan, L. C. e Gushikem, Y., *Mikrochim. Acta*, III (1990) 107.
- 70 Metrhom-Herisau, *Polarecord E 506: Instructions for use*, pag. 1002.
- 71 Simon, M. e Daunderer, M., *Mercury, Mercury Alloys and Mercury Compounds - in Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Volume A16, Edited by Elvers, B., Hawkins, S. e Schulz, G., VCH Publishers, Wlnheim (1990) pag 293.
- 72 Aylett, B. J., *The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury*, Pergamon Press, Oxford, (1975) pag. 281.
- 73 Sipos, L., Nurnberg, H. W., Valenta, P. e Branica, M., *Anal. Chim. Acta*, 115 (1980) 25.

- 74 Schroeder, W. H., *Trends Anal. Chem.*, **8**(9) (1989) 339.
- 75 Travis, C. C. e Hester, S. T., *Envirom. Sci. Technol.*, **25**(5) (1991) 815.
- 76 Campbell, M. B. e Kanert, G. A., *Analyst*, **117**(2) (1992) 121.
- 77 Sakamoto, H., Tomiyasu, T. e Yonehara, N., *Anal. Sci.*, **8**(1) (1992) 35.
- 78 Welz, B., Isalev, D. L. e Sperling, M., *Anal. Chim. Acta*, **261**(1+2) (1992) 91.
- 79 Suetomi, K., Takahashi, H. e Konishi, T., *Analyst*, **116**(3) (1991) 261.
- 80 Emteborg, H., Bulska, E., Frech, W. e Baxter, D. C., *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**(2) (1992) 405.
- 81 Grigoryan, L. A., Lebedeva, S. P., Dayan, R. G. e Grigoryan, R. A., *Zh. Anal. Khim.*, **45**(9) (1990) 1762.
- 82 Itawi, R. K., Subramanian, S. e Turel, Z. R., *Radioanal. Nucl. Chem.*, **138**(1) (1990) 63.

- 83 Duan, Y. X., Kong, X. X., Zhang, H. Q., Liu, J. e Jin, Q. H., *J. Anal. At. Spectrom.*, 7(1) (1992) 7.
- 84 Bueno, M. I. M. S., *Tese de Doutorado*, Instituto de Química - UNICAMP (1990).
- 85 Horvat, M., Byrne, A. R. e May, K., *Talanta*, 37(2) (1990) 207.
- 86 Jiang, G., Ni, Z., Wang, S. e Han, H., *J. Anal. At. Spectrom.*, 4(4) (1989) 315.
- 87 Jiang, G., Ni, Z., Wang, S. e Han, H., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 334(1) (1989) 27.
- 88 Dilli, S., Haddad, P. R. e Htoon, A. K., *J. Chromatogr.*, 500 (1990) 313.
- 89 Mathew, S., Sukumar, R., Rao, T. P. e Damodaram, A. D., *Anal. Lett.*, 25(10) (1992) 1941.
- 90 Israel, T., *Anal. Chem.*, 31(9) (1959) 1473.
- 91 Perone, S. P. e Kretlow, W. J., *Anal. Chem.*, 37(8) (1965) 968.

- 92 Emott, P., *Talanta*, 12(7) (1965) 651.
- 93 Kendall, D. R., *Anal. Lett.*, 5(12) (1972) 867.
- 94 Allen, R. E. e Johnson, D. G., *Talanta*, 20(9) (1973) 799.
- 95 Fukai, R. e Huynh-NGOC, L., *Anal. Chim. Acta*, 83 (1976) 375.
- 96 Andrews, R. W., Larochelle, J. H. e Johnson, D. G., *Anal. Chem.*, 48(1) 212.
- 97 Sipos, L., Valenta, P., Nurnberg, H. W. e Branica, M., *J. Electroanal. Chem.*, 77 (1977) 263.
- 98 Svoboda, G. J., Sottery, J. P. e Anderson, C. W., *Anal. Chim. Acta*, 166 (1984) 297.
- 99 Jaya, S., Rao, T. P. e Rao, G. P., *Analyst*, 110(11) (1985) 1361.
- 100 Gustavsson, I., *J. Electroanal. Chem.*, 214 (1986) 31.
- 101 Scholz, F., Nitschke, L. e Henrion, G., *Anal. Chim. Acta*, 199 (1987) 167.

- 102 Lugowska, M., Stryjewska, E. e Rubel, S., *J. Electroanal. Chem.*, 226 (1987) 263.
- 103 Hernández, P., Alda, E. e Hernández, L., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 327 (1987) 676.
- 104 Imisides, M. D., O'Riordan, D. M. T. e Wallace, G. G., *Anal. Lett.*, 21(11) (1988) 1969.
- 105 Imisides, M. D. e Wallace, G. G., *J. Electroanal. Chem.*, 246 (1988) 181.
- 106 Lexa, J. e Stulik, K., *Talanta*, 36(8) (1989) 843.
- 107 Liu, K-z, Wu, Q-g e Liu, H-l, *Analyst*, 115(6) (1990) 835.
- 108 Arrigan, D. W. M., Svehla, G., Harris, S. J. e Mckervey, M. A., *Anal. Proceed.*, 29(1) (1992) 27.
- 109 Švancara, I., Vytras, K., Hua, G. e Smyth, M. R., *Talanta*, 39(4) (1992) 391.
- 110 Jagner, D. e Aréu, K., *Anal. Chim. Acta*, 117 (1980) 165
- 111 Cladera, A., Estela, J. M. e Cerdá, V., *J. Electroanal. Chem.*, 288 (1990) 99.

- 112 Cladera, A., Estela, J. M. e Cerdá, *Talanta*, 38(12) (1991) 1475.
- 113 Referência 1 pag. 238.
- 114 Referência 1 pag. 258.
- 115 Majumdar, A. K. e Chakrabartty, M. M., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 162 (1958) 101.
- 116 Xavier, J., *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 164 (1958) 250.
- 117 Busev, A. I., *Talanta*, 11(3) (1964) 485.
- 118 Kovalenko, A. A., Uvarova, K. A., Usalenko, Yu.I. e Zubstova, T. I., *Zh. Anal. Khim.*, 32(2) (1977) 273.
- 119 Moreira, J. G. *Tese de Livre Docência*, Departamento de Química, UNESP-ARARAQUARA, SP (1990).
- 120 Huheey, J. E., *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, Harper & Row Publishers, London (1975) pag. 225.
- 121 Yoshida, T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 53(5) (1980) 1449.

- 122 Evans, D. H., O'Connell, K. M., Petersen, R. A. e Kelly, M. J., *J Chem. Educ.*, 60(4) (1983) 290.
- 123 Ayres, G. H., *Análisis Químico Cuantitativo*, Harper & Row Publishers Inc., Madrid (1970) pag. 697.
- 124 Guna-singham, H., Ang, K. P. e Ngo, C. C., *Analyst*, 113(10) (1988) 1533.
- 125 Zelić, M. e Branica, M., *Anal. Chim. Acta*, 268(2) (1992) 275.
- 126 Referência 72 pag. 190.
- 127 Copeland, T. R., Christie, J. H., Skogerboe, R. K. e Osteryoung, R. A., *Anal. Chem.*, 45(6) (1973) 995.
- 128 Nikolić, S. D., Milosavljević, E. B., Hendrix, J. L. e Nelson, J. H., *Analyst*, 117(1) (1992) 47.
- 129 Wang, J. e Grabarić, B. S., *Mikrochim. Acta*, 1 (1990) 31.
- 130 Navrátilová, Z., *Electroanalysis*, 3 (1991) 799.