

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“Estudo da Interação de íons Cobre e Cromo com
Eletrodos de Pasta de Carbono Modificada e
Polianilina em meio aquoso por Técnica de
Voltametria de Pulso Diferencial”**

Rodrigo Maracajá Vaz de Lima*

Tese apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS (área de concentração: Físico-Química)

Orientador: **Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso**
Co-Orientador: **Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza**

*Bolsista-FAPESP, Processo nº 04/04515-6

**São Carlos - SP
2010**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

V393ei

Vaz de Lima, Rodrigo Maracajá.

Estudo da interação de íons cobre e cromo com eletrodos de pasta de carbono modificada e polianilina em meio aquoso por técnica de voltametria de pulso diferencial / Rodrigo Maracajá Vaz de Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

152 f.

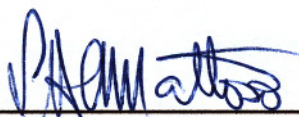
Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2010.

1. Eletroquímica. 2. Lignina. 3. Ácido húmico. 4. Polímeros condutores. 5. Íons de cobre. 6. Íons de cromo. I. Título.

CDD: 541.37 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Doutorado

*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de tese de doutorado do candidato **Rodrigo Maracajá Vaz de Lima**, realizada em 11 de maio de 2010:*



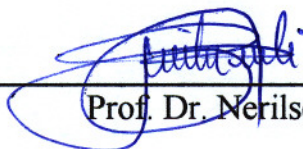
Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso



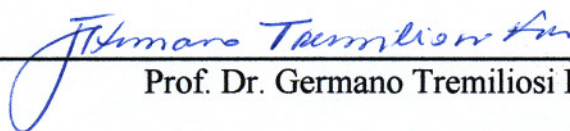
Prof. Dr. Artur de Jesus Motheo



Prof. Dr. Robson Tadeu Soares de Oliveira Junior



Prof. Dr. Nerilso Bocchi



Prof. Dr. Germano Tremiliosi Filho

DEDICATÓRIA

Dedico mais esta etapa aos meus pais, Djanir e Marli e aos meus irmãos Amanda e Hugo, sem os quais não teria forças além daquelas do próprio corpo e cujo amor do lar alimenta meu espírito no regresso.

Dedico aos meus parentes e amigos pelo apoio que recebi durante anos e do carinho que sempre expressaram por mim e minha família, obrigado.

Continuo firme na crença de que o dia de hoje é melhor que o de ontem e o amanhã será daqueles que educarmos. Dedico então a todos os professores e licenciados em Ciências que passaram pelos meus olhos e ouvidos as instruções que me guiaram ao dia de hoje.

Dedico em especial a todos que pertencem à sociedade brasileira, inclusive aos demais colegas que buscam desenvolver plenamente uma ciência e tecnologia nacional, que garanta os meios de nossa soberania. Dedico ainda àqueles possuidores de títulos de bacharéis em química ou em engenharia. Dedico também aos técnicos de nível médio e superior deste país, que tanto colaboraram em sua construção e que assim seja.

“(...) A Terra é o berço da Humanidade, mas não se pode viver num berço para sempre”.
Konstantine Eduardovich Tsiolkovsky

“Deus foi Quem fez a terra como berço, o céu como teto, modelou e aperfeiçoou as vossas configurações, e vos agradeceu com todo o bem. Tal é Deus, vosso Senhor. Bendito seja Deus, Senhor do Universo!” (40ª Surata, versículo 64)

"Aquele que fizer um bem, quer seja do peso de um átomo, vê-lo-á; e aquele que fizer um mal, quer seja do peso de um átomo, vê-lo-á."(99ª Surata, versículos 7 e 8)

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso da Embrapa Instrumentação Agropecuária por ter confiado em mim na execução deste projeto com o apoio da FAPESP. Ao meu co-orientador, que passou uma parte substancial deste trabalho apoiando ao projeto, o Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza, pela oportunidade e apoio imprescindível ao desenvolvimento deste trabalho. Ao Prof. Dr. Wilson Tadeu Lopes da Silva pelo apoio no desenvolvimento da proposta e no estudo de eletrodos de pasta de carbono com ácidos húmicos de turfa e sugestões do uso de outras macromoléculas. Aos meus virtuosos amigos dos Quadros da Ativa de Oficiais da Aeronáutica, e aos soldados, cabos, sargentos e suboficiais da FAB. Aos meus colegas e amigos na Embrapa Instrumentação Agropecuária e no LIEC que são muitos e não caberiam em uma folha apenas. O autor é grato ao apoio do então aluno de doutorado, hoje Dr. Fernando Henrique Cristóvan (LIEC), da aluna de Doutorado Tatiane Moraes Arantes e do Prof. Dr. Eliton Souto de Medeiros (Embrapa-CNPDIA, UFPB). Muito obrigado.

LISTA DE SÍMBOLOS

Cu^{2+}	íons cobre, valência 2+ (cúprico).
CuCl_2	cloreto de cobre.
CuCO_3	carbonato de cobre.
Cu^{2+} -ácido fúlvico	complexo cúprico de ácido fúlvico.
Cu^{2+} -ácido húmico / Fe_2O_3	adsorção de complexo cúprico de ácido húmico em óxido de Fe(III).
Cu^{2+} - 2,9 dimetil-1,10 fenantrolina	complexo cúprico de 2,9 dimetil-1,10 fenantrolina.
pH	potencial hidrogeniônico.
S	Salinidade.
$\text{DBO}_5^{20^\circ\text{C}}$	Demanda Biológica de Oxigênio por 5 dias, T = 20°C.
LOD	Limite de Oxigênio Dissolvido.
CuOH^+	complexo monohidróxido de cobre (II).
Cu(OH)_2	hidróxido de cobre (II).
CuO	óxido cúprico.
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$	carbonato dibásico de cobre (II).
$\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$	complexo dicarbonato de cobre (II).
$\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	complexo tetrahidróxido de cobre (II).
$\text{Cu}(\text{OH})_3^-$	complexo tridróxido de cobre (II).
CuO_2^{2-}	ânion cuprato.
HCuO_2^-	ânion hidrogeno cuprato.
$\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$	complexo dihidróxido de cobre.
M	metal contido na amostra a ser analisada.
ML1	complexos orgânicos lábeis de íons livres.
MA1	complexos inorgânicos lábeis de íons livres.
ML2	íons lábeis em equilíbrio de adsorção com complexos orgânicos.
MA2	íons lábeis em equilíbrio de adsorção com complexos inorgânicos.
ML3	os complexos orgânicos não-lábeis.
MA3	complexos inorgânicos não-lábeis.
ML4	complexos orgânicos não-lábeis, metal lábil adsorvido em orgânicos.

MA4	complexos inorgânicos não-lábeis, metal lábil adsorvido em inorgânicos.
$Mn(H_2O)_6^{2+}$	aquocomplexo de Mn(VI).
$Fe(CN)_6^{4-}$	cianocomplexo de Fe(II).
Fe^{2+}	íon ferro, valência 2+ (ferroso).
SH	substâncias húmicas.
SHA	substâncias húmicas aquáticas.
AH	ácidos húmicos.
AHT	ácidos húmicos de turfa.
Cr^{3+}	íon cromo, valência 3+.
Cr^{6+}	íon cromo, valência 6+.
$CrCl_3$	cloreto de cromo (III).
$Cr(OH)^{2+}$	complexo monohidróxido de cromo (III).
CrO_4^{2-}	ânion cromato.
Ag/AgCl	eletrodo de referência de prata com depósito de cloreto de prata.
H_2SO_4	ácido sulfúrico.
C_9	simbologia para fenilpropânico, em termos de número de átomos de carbono.
$[C_6H_4NH_2^+]^{\bullet}$	íon carbocátion nitrênio.
sp^2	hibridização de um orbital s e dois orbitais p.
$[RH_2^+]^{\bullet}$	carbocátion radical, simbologia geral.
$\phi-NH_2$	amina aromática, ϕ simboliza o anél benzênico.
PAni	polianilina.
$(NH_4)_2S_2O_8$	persulfato de amônio.
CNT	abreviatura, em inglês, para <i>Carbon Nano Tube</i> (nanotubo de carbono).
Embrapa CNPDIA	abreviatura para Centro Nacional de Pesquisa e Desenvolvimento de Instrumentação Agropecuária da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
POEA	poli-orto-etoxi-anilina.
PEDOT	poli-etileno-dioxi-tiofeno.

Dowex 50W-X8	resina de troca catiônica da marca DOW, faixa de 50 a 100 mesh e uso em meio fortemente ácido.
ALigS	ácido lignosulfônico.
LigS	lignina sulfonada.
SO ₃ ²⁻	ânion sulfito.
K ₂ Cr ₂ O ₇	dicromato de potássio.
PAni - H ₂ SO ₄ +LigS	polianilina dopada com H ₂ SO ₄ e lignina sulfonada.
λ	comprimento de onda, em nm.
HCl	ácido clorídrico.
Li ⁺	Íon lítio, valência 1+.
HSO ₃ ⁻	ânion bissulfito.
CSA	ácido canfossulfônico.
NMP	N-metil-pirrolidona.
P1/P1'	par redox esmeraldina-leucoesmeraldina.
P2/P2'	par redox pernigranilina-esmeraldina.
ECS	eletrodo de referência de calomelano saturado.
ANSI	abreviatura, em inglês, para <i>American National Standard Institute</i> (Instituto Nacional Americano de Padrões).
SAWS	abreviatura, em inglês, para <i>Surface Acoustic Wave Spectroscopy</i> (espectroscopia de ondas acústicas superficiais).
DOC	Demanda Química de Oxigênio.
EDTA	abreviatura, em inglês, para <i>Ethylenediamine tetraacetic acid</i> (ácido etilenodiamino tetra-acético).
GF-AAS	abreviatura, em inglês, para <i>Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry</i> (espectrometria de absorção acoplada a forno de grafite).
SWACSV	abreviatura, em inglês, para <i>Square Wave Cathodic Stripping Voltammetry</i> (voltametria de redissolução catódica de onda quadrada).
SWASV	abreviatura, em inglês, para <i>Square Wave Anodic Stripping Voltammetry</i> (voltametria de redissolução anódica de onda quadrada).

SPCE	abreviatura, em inglês, para <i>Screen-Printed Carbon Paste Electrode</i> (eletrodo de pasta de carbono impresso).
Hg ⁰	elemento mercúrio em estado metálico.
LD	Limite de Detecção (<i>Limit of Detection</i>).
LbL	abreviatura, em inglês, para <i>Layer-by-Layer</i> (camada-por-camada).
PANIS	polianilina sulfonada.
POMA	poli-orto-metoxi-anilina.
CrO ₃ ³⁻	trióxido de cromo, em meio alcalino, com valência 3-.
VC	voltametria cíclica.
VPD	Voltametria de pulso diferencial.
ASV	abreviatura, em inglês, para <i>Anodic Stripping Voltammetry</i> , ou voltametria de redissolução anódica.
ΔEs	largura de onda quadrada da varredura, aplicada à medida de VPD.
T	período da onda quadrada.
ΔEp	largura de pulso programável, para tomada de pontos na medida de VPD.
s _i	desvio padrão dos experimentos.
x	valor de uma medida.
\bar{x}	média de uma medida.
Δx /2	denominador para codificação de variáveis.
Y	vetor média das respostas.
X	matriz das variáveis codificadas.
EF	vetor média dos efeitos.
\bar{Y}_{ij}	média do efeito entre as variáveis i e j.
$S = \frac{dy}{dx}$	sensibilidade do eletrodo a um analito em solução.
$\frac{dy}{dx}$	coeficiente angular da curva de calibração.
Z'	distribuição normal padronizada.
X	variável aleatória.
μ	média da população.

σ^2	variância da população.
med	mediana da distribuição de Probabilidade Acumulada dos Efeitos.
IHSS	abreviatura, em inglês, para <i>International Humic Substances Society</i> (Sociedade Internacional de Substâncias Húmicas).
$[Cu^{2+}]$	concentração de íons cobre em solução.
HClO ₄	ácido perclórico.
PAni-HCl	polianilina dopada com HCl.
BET	Braun, Helmett e Teller, para isoterma de BET.
AFM	abreviatura, em inglês, para <i>Atomic Force Microscopy</i> (Microscopia de Força Atômica).
MET	microscopia Eletrônica de Transmissão.
Ep	potencial de pico, em V vs. ECS.
ν	Número de onda (cm ⁻¹).
s_E	desvio padrão de Ep, em V.
s_i	desvio padrão de Ip, em μA .
I_{ion}	força iônica da solução, em mol L ⁻¹ .
E	potencial, em V vs. ECS.
Z_E	altura de pulso, em mV.
t_{ACUM}	tempo de acúmulo.
ν	velocidade de varredura.
Pasta 02 A	grafite TIMCAL MB 15, óleo mineral nas proporções de 75: 25 (% de massa total).
Pasta 02 B	grafite TIMCAL MB 15, óleo mineral nas proporções de 85: 15 (% de massa total).
Pasta 02 C	grafite TIMCAL MB 15, óleo mineral nas proporções de 60: 40 (% de massa total).
PC	pasta de carbono de Grafite TIMCAL MB 15 e óleo mineral nas proporções de 75: 25 (% de massa total).
PC+AHT	pasta de carbono de Grafite TIMCAL MB 15, óleo mineral e AHT em proporções de 70: 25: 5 (% de massa total).
PC+LigS	pasta de carbono de Grafite TIMCAL MB 15, óleo mineral e AHT em proporções de 70: 25: 5 (% de massa total).
HAc/NaAc	tampão ácido Acético/Acetato [NaAc] = 0,05 mol L ⁻¹ ou [NaAc] = 0,005 mol L ⁻¹ .
N'	número de réplicas do planejamento.
$s = [(\sum \nu_i s_i^2) / \nu]^{0,5}$	desvio padrão dos experimentos do planejamento.
$\nu_i = (n-1)$	grau de liberdade do experimento.

n	número de réplicas do experimento.
$v'=(N'-1)$	grau de liberdade do planejamento.
[+]	limite superior de um fator do planejamento.
[-]	limite inferior de um fator do planejamento.
BQ	benzoquinona.
HQ	hidroquinona.
PAP	p-aminofenol .
QI	benzoquinonelina.
PAni - H ₂ SO ₄	polianilina dopada com H ₂ SO ₄ .
SWNT	Abreviatura, em inglês, para <i>Single Walled Nano Tube</i> (Nanotubo de carbono de Parede Simples).
A ₁ /A' ₁	par redox Leucoesmeraldina/Esmeraldina.
B ₁ /B' ₁	par redox Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ).
B ₂ /B' ₂	par redox p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI).
C ₁ /C' ₁	par redox esmeraldina/ernigranilina.
Γ	razão entre os picos em 1630 cm ⁻¹ (deformação angular N-H) e 1430 cm ⁻¹ (deformação angular C=N).
PLF01	planejamento fatorial 01.
PLF02	planejamento fatorial 02.
PLF03	planejamento fatorial 03.
PLF04	planejamento fatorial 04.
PLF05	planejamento fatorial 05.
PLF06	planejamento fatorial 06.
Cu ⁺	íon cobre, valência 1+, (cuproso).
Cu(0)	elemento cobre, estado metálico.
Cu(II)	íon Cu ²⁺ .
Cu(0)/Cu(I)	par redox elemento cobre/ íon Cu ⁺ .
Cu(I)/Cu(II)	par redox elemento íon Cu ⁺ ./ íon Cu ²⁺ .
GR+PAni-H ₂ SO ₄ +LigS	depósito de polianilina dopada com H ₂ SO ₄ e lignina sulfonada em barra de grafite.
GR+PAni-H ₂ SO ₄	depósito de polianilina dopada com H ₂ SO ₄ em barra de grafite.
PLF07	planejamento fatorial 07.
M	fator de correção de ordem de grandeza para o gráfico normal de distribuição acumulada dos efeitos calculados.
j	nível superior (+) ou inferior (-) das variáveis codificadas para PLF07.
S _j	sensibilidade para o nível j da variável codificada.
I _p	variável correspondente à linearização da variável I _p .
s' _i	desvio padrão para variável I _p .
S'	erro padrão para variável I _p .

PLF08	planejamento fatorial 08.
Y	variável independente da regressão linear dos pontos da curva de calibração para os experimentos. Corresponde a I_P .
A	coeficiente angular da regressão linear dos pontos da curva de calibração.
B	coeficiente linear da regressão linear dos pontos da curva de calibração.
R^2	coeficiente de correlação.
N	número de pontos usados na regressão linear
P'	nível de significância, ou desvio da linearidade.

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. 1:	Toxicidade e labilidade de alguns complexos de Cu^{2+} [1]p.	02
TABELA 1. 2:	Resoluções do CONAMA para íons Cobre e Cromo [8]p.	04
TABELA 1. 3:	Classificação das substâncias húmicas [47].....p.	15
TABELA 1. 4:	Efeitos físicos e químicos com uso sensorial e de transdução.p.	37
TABELA 1. 5:	Limite de Detecção (LD) para eletrodos de pasta de carbono para íons Cu^{2+} encontrados nas Referências [96-100]p.	42
TABELA 1. 6:	Limite de Detecção para eletrodos potenciométricos para a detecção de Cu^{2+} e íons Cr^{6+} [130-138].....p.	43
TABELA 1. 7:	Filmes de PAni usados em eletrodos de íons Cr^{6+} e faixas ou limites de detecção [147, 148].....p.	46
TABELA 1. 8:	Eletrodos de Pasta de Carbono usados em sensores de íons Cu^{2+} e faixas ou limites de detecção [149-151].....p.	47
TABELA 1. 9:	Técnicas Eletroquímicas a serem utilizadas ^kp.	49
TABELA 2.1:	Soluções utilizadas para determinação de curvas de calibração e parâmetros para a determinação de íons Cu^{2+} p.	63
TABELA 2. 2:	Soluções utilizadas para determinação de curvas de calibração e parâmetros para a determinação de íons Cr^{6+} .p.	63
TABELA 3. 1:	Lista dos grafites testados e a confirmação das Áreas Superficiais dos Grafites por isoterma de BET.....p.	65
TABELA 3. 2:	Atribuição dos Modos Vibracionais da Lignina Sulfonada observados por FTIR e comparação com valores de referência bibliográfica [61, 163]p.	68
TABELA 3. 3:	Atribuição dos Modos Vibracionais esperados em Ácidos Húmicos observados por FTIR e comparação destes com os valores de referência bibliográfica [164, 168-170]p.	71
TABELA 3. 4:	Atribuição dos Modos Vibracionais esperados em polianilinas, FTIR [71; 91].p.	79
TABELA 3. 5:	Potencial de pico (E_p) e corrente de pico (I_p) obtidos por voltametria cíclica dos eletrodos de pasta de carbono, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$p.	83

TABELA 3. 6:	Matrizes de Planejamento para $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $[Cu^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Abreviatura: PLF = Planejamento Fatorial.p.	88
TABELA 3. 7:	Resultados dos Experimentos utilizados nos PLF 01 a PLF 06p.	89
TABELA 3. 8:	Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF01p.	89
TABELA 3. 9:	Resultados dos experimentos utilizados no PLF01	90
TABELA 3. 10:	Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF01p.	90
TABELA 3. 11:	Resultados dos experimentos utilizados no PLF02.....p.	90
TABELA 3. 12:	Resultados dos experimentos utilizados no PLF02p.	91
TABELA 3. 13:	Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF02p.	91
TABELA 3. 14:	Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF03p.	92
TABELA 3. 15:	Resultados dos experimentos utilizados no PLF03.....p.	93
TABELA 3. 16:	Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF03p.	93
TABELA 3. 17:	Cálculo dos Contrastes para PLF01, PLF02 e PLF03p.	94
TABELA 3. 18:	Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF04p.	95
TABELA 3. 19:	Resultados dos experimentos utilizados no PLF04.....p.	95
TABELA 3. 20:	Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF04p.	96
TABELA 3. 21:	Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF05p.	97
TABELA 3. 22:	Resultados dos experimentos utilizados no PLF05.....p.	97
TABELA 3. 23:	Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF05p.	98
TABELA 3. 24:	Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF06p.	98
TABELA 3. 25:	Resultados dos experimentos utilizados no PLF06.....p.	99
TABELA 3. 26:	Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF06p.	99
TABELA 3. 27:	Cálculo dos Contrastes para PLF04, PLF05 e PLF06p.	99

TABELA 3. 28:	Parâmetros utilizados para determinação de curvas de calibração de íons Cu^{2+} em solução com força iônica $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de KCl com o $\text{pH}=4,5$ controlado por tampão acetato (HAc/NaAc), $[\text{NaAc}] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$p.	101
TABELA 3. 29:	Parâmetros utilizados para determinação de curvas de calibração de íons Cu^{2+} em solução com força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 com o $\text{pH} = 4,5$, controlado pela adição de tampão HAc/NaAc, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$p.	109
TABELA 3. 30:	Parâmetros utilizados para determinação de curvas de calibração de íons Cr^{6+} em solução com força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ corrigida com Na_2SO_4 , com o pH controlado em $4,5$ pela adição de tampão HAc/NaAcp.	116
TABELA 3. 31:	Variáveis do Planejamento para os eletrodos de íons cobre p.	120
TABELA 3. 32:	Resultados do Planejamento para os eletrodos de Cu^{2+}p.	120
TABELA 3. 33	Eletrodos do Planejamento para os eletrodos de íons cobre.p.	121
TABELA 3. 34:	Cálculo dos Contrastes para os eletrodos de íons cobrep.	122
TABELA 3. 35:	Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF08p.	125
TABELA 3. 36:	Variáveis de Planejamento para eletrodos de íons cromo ...p.	125
TABELA 3. 37:	Resultados de Planejamento para os eletrodos de íons cromop.	125
TABELA 3. 38:	Eletrodos do Planejamento para os eletrodos de íons cromop.	126
TABELA 3. 39:	Cálculo dos Contrastes para os eletrodos de íons cromo do PLF08p.	129
TABELA 3. 40:	Sensibilidades dos eletrodos de íons Cu^{2+} , $I_{\text{ion}}=0,01 \text{ mol L}^{-1}$ corrigida pela adição de KCl. Legendas: E1 =PC, zE = 25mV, Cu^{2+} ; E2 = PC+LigS, zE = 75mV, Cu^{2+} ; E3 = PC+LigS, zE = 25mV, Cu^{2+} ; E4 = GR, zE = 75mV, Cu^{2+}p.	129
TABELA 3.41:	Sensibilidades dos eletrodos de íons Cu^{2+} e Cr^{6+} , $I_{\text{ion}}=0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 . Legendas: E5= PC+LigS, zE = 75mV, Cu^{2+} ; E6 = PC+LigS, zE = 25mV, Cu^{2+} ; E7= PAni- H_2SO_4 +LigS, zE =25mV, Cu^{2+} ; E8= PAni- H_2SO_4 , zE =75mV, Cr^{6+} ; E9= PAni- H_2SO_4 +LigS, zE = 75mV, Cr^{6+} ; E10= PAni- H_2SO_4 +LigS, zE = 25mV, Cr^{6+}p.	130

TABELA 3.42:	Sensibilidades dos eletrodos para íons Cr^{6+} , $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ corrigida pela adição de KCl	p. 131
TABELA 3. 43:	Repetibilidade e Limite de detecção dos Eletrodos de melhor resultado da TABELA 3.36, $R^2 > 0,9950$	p. 131

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. 1:	Análise de Metais Dissolvidos em Águas Naturais [34], [36] ...p.	09
FIGURA 1. 2:	a) Estrutura do AH proposta por Stevenson b) Grau de enovelamento de substância húmica e influência do pH [55]...p.	16
FIGURA 1. 3:	Unidades fenil propânicas da lignina e as possíveis ligações [62].....p.	17
FIGURA 1. 4:	a) Estrutura da lignina de madeiras leves, como o pinus b) Ligações éter e ligações Carbono-Carbono.....p.	18
FIGURA 1. 5:	Etapas da Reação de Sulfonação da lignina, onde Q representa os diversos co-mônômeros da estrutura.....p.	19
FIGURA 1. 6:	Voltamograma Cíclico da adsorção de lignosulfonato em carbono vítreo ativado em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ contendo $0,25 \text{ mg cm}^{-3}$. Velocidade de varredura: 100 mVs^{-1} . Em destaque: Após a síntese, transferido para uma solução pura de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} [66].....p.	20
FIGURA 1. 7:	Medida de polarografia de pulso diferencial de clivagem alcalina para 0,5 g de lignina em 15 mL de suspensão, tampão fosfato pH =10,6. Tempos de polarização: 0,4; 2,2; 6,3; 8,0; 11; 15; 20; 24; 32; 50; 65 minutos e 22 horas. Faixa de potencial de -1,0 a -1,8 V vs. ECS.p.	21
FIGURA 1. 8:	Formação e condução de éxcitons por saltos [77].....p.	22
FIGURA 1. 9:	Estrutura genérica de Polianilina [74].....p.	24
FIGURA 1. 10:	Estados de Oxidação da Polianilina [74].....p.	24
FIGURA 1. 11:	Esquema exemplificando a síntese interfacial PANi [80].....p.	25
FIGURA 1. 12:	a) Síntese Química com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e b) reação global [74]....p.	26
FIGURA 1. 13:	Etapas de mecanismo geral de polimerização da PANi [81]p.	26
FIGURA 1. 14:	Mecanismo de Síntese Eletroquímica [74].....p.	27
FIGURA 1. 15:	Equilíbrio de formação de Anilínio [74].....p.	27
FIGURA 1. 16:	Ressonância de carbocátions de anilínio [74].....p.	27
FIGURA 1. 17:	Depósito e funcionalização de Nanotubos de carbono [82]. Espera-se o mesmo processo em superfícies de pós de grafitep.	28

FIGURA 1. 18:	PAni dopada com poliestireno sulfonado [70].....p.	29
FIGURA 1. 19:	Síntese de PAni com ALigS como substrato [90].....p.	30
FIGURA 1. 20:	Dopagem da polianilina por protonação ácida e formação da banda polarônica [74, 95].....p.	34
FIGURA 1. 21:	Estrutura do ácido D-1,10 Canfossulfônico (CSA) [74, 91]p.	35
FIGURA 1. 22:	Voltamograma característico da polianilina [91].....p.	36
FIGURA 1. 23:	Exemplo de mapeamento on-line, tendo por técnica analítica a Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva de Onda Quadrada – SWACSV (Square Wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry) [113].....p.	40
FIGURA 1. 24:	a) Célula eletroquímica b) O sistema consiste em uma placa na configuração de três eletrodos (3mm de diâmetro para o eletrodo de trabalho) [115]p.	41
FIGURA 1. 25:	a) Ativação da Superfície da Pasta de carbono por oxidação, com a formação de grupos carbonila e hidroxila b) Modificadores químicos catiônicos e aniônicos [122].....p.	42
FIGURA 1. 26:	a) Ativação da Superfície da Pasta de carbono por oxidação, com a formação de grupos carbonila e hidroxila b) Modificadores químicos catiônicos e aniônicos [122].....p.	45
FIGURA 1. 27:	Diagrama de Pourbaix para o cobre [9]p.	47
FIGURA 1. 28:	Diagrama de Pourbaix para o cromo [152].....p.	48
FIGURA 2. 1:	Etapas de precipitação, ressuspensão, redissolução e reprecipitação do Processo de Extração recomendado pela IHSS [157].....p.	57
FIGURA 3. 1:	Partículas de grafite GR01. a) aumento de 200x. escala: 200 μm b) aumento de 500x escala: 90 μmp.	66
FIGURA 3. 2:	Partículas de grafite GR03. a) aumento de 200x. escala: 200 μm b) aumento de 500x escala: 90 μmp.	66
FIGURA 3. 3:	FT-IR de LigS usada no preparo dos eletrodos de pasta de carbono, síntese interfacial e eletroquímica de PAni, fonte do polímero: MELBAR®.....p.	68
FIGURA 3. 4:	FT-Raman para LigS (fonte MELBAR®) utilizada no preparo dos eletrodos de pasta de carbono, síntese interfacial e eletroquímica de polianilina, potência de 20 mWp.	69

- FIGURA 3. 5: FT-IR para Ácidos Húmicos extraídos de turfa (AHT) utilizados no preparo dos eletrodos de pasta de carbono.....p. 70
- FIGURA 3. 6: FT-Raman para Ácidos Húmicos extraídos de turfa utilizados no preparo dos eletrodos de pasta de carbono.....p. 71
- FIGURA 3. 7: Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt policristalina em contato com solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $[mon\acute{o}mero] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/ pernigranilina. ...p. 73
- FIGURA 3. 8: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono (grafite MB15) em contato com solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $[mon\acute{o}mero]=0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v= 50\text{mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/pernigranilinap. 74
- FIGURA 3. 9: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono (grafite KS4) em contato com solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $[mon\acute{o}mero] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/pernigranilina. ...p. 74
- FIGURA 3. 10: Voltamograma cíclico do eletrodo de barra de grafite, $\phi= 5\text{mm}$, $L = 2,0 \text{ cm}$, em contato com solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $[mon\acute{o}mero] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/pernigranilina. ...p. 75
- FIGURA 3. 11: Voltamograma cíclico do eletrodo de barra de grafite, $\phi= 5\text{mm}$, $L = 2,0 \text{ cm}$, em contato com solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $[mon\acute{o}mero] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, Total de 20 ciclos : ■ 1º ciclo; ■ 2º ciclo; ■ 10º ciclo; ■ 15º ciclo; ■ 20º ciclop. 75
- FIGURA 3. 12: Voltamograma cíclico do eletrodo de barra de grafite, $\phi= 5\text{mm}$, $L = 2,0 \text{ cm}$, em contato com solução de H_2SO_4 ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$), $[mon\acute{o}mero] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/pernigranilina. ...p. 77

- FIGURA 3. 13: Voltamograma cíclico do eletrodo de barra de grafite, $\phi = 5\text{mm}$, $L = 2,0\text{ cm}$, em contato com solução de H_2SO_4 ($1,0\text{ mol L}^{-1}$) + $0,05\text{ mg LigS/L}$, $[\text{monômero}] = 0,1\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP)/ benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/pernigranilina. ...p. 75
- FIGURA 3. 14: FT- IR de PAni obtido por síntese eletroquímica de ■ PAni- H_2SO_4 e ■ PAni- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LigS}$ ($0,05\text{ mg LigS/L}$). Meio de síntese: solução de H_2SO_4 ($1,0\text{ mol L}^{-1}$), $[\text{monômero}] = 0,1\text{ mol L}^{-1}$, $v = 20\text{ mVs}^{-1}$ p. 75
- FIGURA 3. 15: FT-Raman, para LigS utilizada nas sínteses eletroquímicas e interfaciais, medida em potência de 70 mW para o laser. $v = 2934\text{ cm}^{-1}$ (referente a metóxidos, ligação C-H nos grupos metóxidos da siringila ou acetóxidos); $v = 1599\text{ cm}^{-1}$ (região de modos referentes às estruturas conjugadas de anéis aromáticos); $v = 1454\text{ cm}^{-1}$, 1370 cm^{-1} (bandas de $-\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_3$ alifáticos em $1350\text{ a }1850\text{ cm}^{-1}$).p. 80
- FIGURA 3. 16: FT-Raman, PAni de sínteses eletroquímicas, medida em potência de 70 mW . a) comparação entre os espectros. b) destaque das bandas dos polímeros comparados. ■ PAni- H_2SO_4 ; ■ PAni- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LigS}$ e ■ Grafite puro.p. 81
- FIGURA 3. 17: Síntese Interfacial de PAni- H_2SO_4 (Água/Benzeno), Razão Monômero: Oxidante (2:1). a) início; b) propagação; c) término, com destaque para a interface.....p. 82
- FIGURA 3. 18: Síntese Interfacial de PAni- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LigS}$ (Água/Benzeno), Razão Monômero: Oxidante (2:1) a) início; b) propagação; c) término.p. 82
- FIGURA 3. 19: FT- IR de PAni obtida por Síntese Interfacial de ■ PAni- H_2SO_4 , ■ PAni- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{LigS}$. Meio de síntese: razão monômero: oxidante 2: 1 (mol: mol), Interface Água /Benzeno, Oxidante: Persulfato de Amônio.....p. 82
- FIGURA 3. 20: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+AHT, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05\text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,05\text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,5$, $v = 20\text{ mVs}^{-1}$, $z_E = 25\text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 10\text{ min}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-9}\text{ mol L}^{-1}$. ■ PC pura; ■ PC+AHT; ■ PC+LigS. Legendas: A= dessorção de Cu^+ de hidroxilas do AHT; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios carboxílicos salicílicos e sítios fenólicos do AHT; C= dessorção de Cu^{2+} em sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; D= dessorção de Cu^{2+} de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados; E = dessorção de Cu^{2+} de sítios carboxílicos e hidroxílicos na superfície do pó de grafite; F = dessorção de íons Cu^{2+} de sítios quinóides superficiais do pó de grafite.....p. 85

FIGURA 3. 21: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+AHT, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,5$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, ■ PC pura ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 5 \text{ min}$), ■ PC+AHT ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 5 \text{ min}$), ■ PC+AHT ($z_E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 10 \text{ min}$), ■ PC+AHT ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 10 \text{ min}$), ■ PC+AHT ($z_E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 5 \text{ min}$). Legenda: A= dessorção de Cu^+ de hidroxilas da molécula de AHT; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios carboxílicos salicílicos e sítios fenólicos; C = dessorção de íons Cu^{2+} de sítios quinóides superficiais do pó de grafite; D = dessorção de Cu^{2+} de sítios oxigenados carboxílicos e hidroxílicos presentes na superfície do pó de grafite.p. 86

FIGURA 3. 22: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , (HAc/NaAc), $\text{pH} = 4,5$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ■ PC pura ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 5 \text{ min}$), ■ PC+LigS ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 5 \text{ min}$), ■ PC+LigS ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 10 \text{ min}$), ■ PC+LigS ($z_E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 5 \text{ min}$), ■ PC+LigS ($z_E = 50 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 10 \text{ min}$). Legendas: A= dessorção de Cu^{2+} em sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados; C = dessorção de Cu^{2+} de sítios carboxílicos e hidroxílicos na superfície do pó de grafite; D = dessorção de íons Cu^{2+} de sítios quinóides superficiais do pó de grafite.....p. 87

FIGURA 3. 23: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para PLF01 (PC+AHT [+]) e PC [-]), $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$p. 90

FIGURA 3. 24: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para PFL02 (PC+LigS [+]) e PC [-]), $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ p. 92

FIGURA 3. 25: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para o PLF03 (PC+LigS[+] e PC+AHT[-]), $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ p. 93

FIGURA 3. 26: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para o PLF04 (PC+AHT [+]) e PC [-]), $[\text{Cu}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ p. 96

FIGURA 3. 27: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para o PLF05 (PC+LigS [+]) e PC [-]), $[\text{Cu}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ p. 96

- FIGURA 3. 28: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para o PLF 06 (PC+LigS [+]) e PC+AHT [-]), $[Cu^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ p. 98
- FIGURA 3. 29: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[NaAc] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{ion} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, (HAc/NaAc), pH = 4,5, para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{ACUM} = 180 \text{ s}$; $z_E = 25 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A = dessorção de Cu^+ de sítios hidroxílicos e carboxílicos da superfície do pó de grafite e B = dessorção de Cu^{2+} de sítios hidroxílicos e carboxílicos da superfície do pó de grafite; C = dessorção de íons Cu^{2+} de sítios quinóides superficiais do pó de grafite.p. 102
- FIGURA 3. 30: Curva de calibração do eletrodo de PC, em contato com solução tampão acetato, $[NaAc]=0,005 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{ion}=0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5, para íons Cu^{2+} . $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$. $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{ACUM} = 180 \text{ s}$; $z_E = 25 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ p. 103
- FIGURA 3. 31: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[NaAc] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{ion} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, (HAc/NaAc), pH = 4,5, para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{ACUM} = 180 \text{ s}$; $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A= dessorção de Cu^+ de sítios hidroxilas e sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu^{2+} de conjugações; D= dessorção de Cu^{2+} de sítios quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.....p. 104
- FIGURA 3. 32: Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, $[NaAc]=0,005 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{ion}=0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5, para íons Cu^{2+} . $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{ACUM} = 180 \text{ s}$; $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ p. 104

- FIGURA 3. 33: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, $\text{pH} = 4,5$, para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 25 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A= dessorção de Cu^+ de sítios hidroxilas e sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu^{2+} de conjugações; D= dessorção de Cu^{2+} de sítios quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonadosp. 105
- FIGURA 3. 34: Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, $\text{pH} = 4,5$, para íons Cu^{2+} . $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 25 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$ p. 105
- FIGURA 3. 35: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, $\text{pH} = 4,5$, para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A= dessorção de Cu^{2+} de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.....p. 106
- FIGURA 3. 36: Curva de calibração do eletrodo barra de grafite (GR), em contato com solução tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, $\text{pH} = 4,5$ para íons Cu^{2+} . $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$p. 107
- FIGURA 3. 37: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, $\text{pH} = 4,5$, para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 4 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A= dessorção de Cu^+ de sítios hidroxilas e sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu^{2+} de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.p. 107

- FIGURA 3. 38: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹. I_{ion} = 0,01 mol L⁻¹, corrigida com a adição de KCl, (HAc/NaAc), pH = 4,5 para íons Cu²⁺, ■ Branco; ■ 1,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 4,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 6,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 8,0 10⁻⁷ mol L⁻¹. -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM}=180 s; E_d = -0,35 V, z_E = 75 mV; v = 4 mVs⁻¹. Legendas: A= dessorção de Cu⁺ de sítios hidroxilas e sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu²⁺ de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu²⁺ de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonadosp. 108
- FIGURA 3. 39: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹. I_{ion} = 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, (HAc/NaAc), pH = 4,5 para íons Cu²⁺, ■ Branco; ■ 1,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 3,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 4,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 5,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 6,0 10⁻⁷ mol L⁻¹. -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} =180 s; E_d = -0,35 V, z_E = 75 mV; v = 20,0 mVs⁻¹. Legendas: B= dessorção de Cu²⁺ de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu²⁺ de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.p. 110
- FIGURA 3. 40: Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 íons Cu²⁺. -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} =180 s; z_E = 75 mV; v =20 mVs⁻¹.p. 110
- FIGURA 3. 41: Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 íons Cu²⁺. -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} = 180 s; z_E = 25 mV; v =20 mVs⁻¹.p. 111
- FIGURA 3. 42: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo de PAni-H₂SO₄+LigS, em contato com solução de tampão acetato, [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹. I_{ion} = 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 para íons Cu²⁺, ■ Branco; ■ 1,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 4,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 6,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} =180 s; E_d = -0,35 V, z_E = 75 mV; v = 20,0 mVs⁻¹.p. 112
- FIGURA 3. 43: Picos para a Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo de PAni-H₂SO₄+LigS, em contato com solução de tampão acetato, [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹. I_{ion} = 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 para íons Cu²⁺, ■ Branco; ■ 1,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 4,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 6,0 10⁻⁷ mol L⁻¹. -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} =180 s; E_d = -0,35 V, z_E = 75 mV; v = 20,0 mVs⁻¹.p. 112

- FIGURA 3. 44: Curva de calibração do eletrodo de Grafite com filme de PANi-H₂SO₄+LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 íons Cu²⁺. -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} =180 s; Z_E = 25 mV; v =20 mVs⁻¹.p. 113
- FIGURA 3. 45: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹. I_{ion} = 0,1 mol L⁻¹ corrigida pela adição de KCl, (HAc/NaAc), pH = 4,5 para íons Cr⁶⁺, [Cr₂O₇²⁻]: ■ Branco; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 6,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 8,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 1,0 10⁻⁶ mol L⁻¹.p. 114
- FIGURA 3. 46: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹. I_{ion} = 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de KCl, (HAc/NaAc), pH = 4,5 para íons Cr⁶⁺, [Cr₂O₇²⁻]: ■ Branco; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 6,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 8,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 1,0 10⁻⁶ mol L⁻¹. z_E=75mV; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} = 180 s; -0,35 V <E<-1,8 V; 20 mVs⁻¹. No destaque: curvas originais da FIGURA 3. 45.p. 115
- FIGURA 3. 47: Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5; z_E=75mV, t_{ACUM} = 180 s; -0,35 V <E<-1,8 V; E_d = -0,35V.p. 115
- FIGURA 3. 48: Curva de calibração do eletrodo de Grafite com filme de PANi-H₂SO₄, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH=4,5, z_E=75mV, t_{ACUM}=180s; -0,35V<E<-1,8 V; E_d = -0,35 V.....p. 116
- FIGURA 3. 49: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo de Grafite com filme de PANi-H₂SO₄+LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 para íons Cr⁶⁺, [Cr₂O₇²⁻]: ■ Branco; ■ 1,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 3,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 4,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; z_E = 75mV, E_d = -0,35 V, t_{ACUM} = 180 s; -0,35 V<E<-1,8 V vs. ECS. No destaque: picos de redução, marcados com uma linha tracejada em E_{red} = -1,47 V.p. 117
- FIGURA 3. 50: Curva de calibração do eletrodo de Grafite com filme de PANi-H₂SO₄+LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5; z_E = 75mV, E_d = -0,35 V, t_{ACUM} = 180 s ; -0,35 V <E<-1,8 V.p. 117

FIGURA 3. 51:	Curva de calibração do eletrodo de Grafite com filme de PAni-H ₂ SO ₄ +LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L ⁻¹ . I _{ion} = 0,1mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄ , pH = 4,5; z _E =25 mV s; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; -0,35 V<E<-1,8 V.	p. 118
FIGURA 3. 52:	Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal referente ao PLF07, N = 10000.....	p. 124
FIGURA 3. 53:	Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal referente ao PLF08. N=10.....	p. 128
FIGURA A-1.1:	AFM para depósito eletroquímico de PAni-HCl em pasta de carbono (grafite MB15) a) visão no plano xy. b) visão em perspectiva.....	p. 152

RESUMO

“Estudo da Interação de íons Cobre e Cromo com Eletrodos de Pasta de Carbono Modificada e Polianilina em meio aquoso por Técnica de Voltametria de Pulso Diferencial”.

Os sensores eletroquímicos para a caracterização de íons metálicos em águas naturais estão entre os temas de pesquisa mais importantes da atualidade. Os problemas ambientais que estimularam a elaboração deste projeto são os descartes de resíduos do processo de tanificação de couros e o uso de fungicidas cúpricos.

Foram preparados os seguintes eletrodos para os estudos: Pasta de Carbono modificada com Ácido Húmico de Turfa (AHT), Pasta de Carbono modificada com Lignina Sulfonada (LigS) e Polianilina (PAni) modificada com LigS. Os AHT foram extraídos de turfa da região de Luis Antônio-SP (AHT) e a LigS de *pinus*, produzido pela Melbar - PR (LigS).

Os eletrodos de trabalho que utilizavam filmes de polianilina foram depositados eletroquimicamente em barras de grafite obtidos por síntese eletroquímica. A síntese eletroquímica da PAni foi realizada utilizando a técnica de voltametria cíclica, em meio ácido de 0,5 até 1,0 mol L⁻¹ de H₂SO₄ (PAni-H₂SO₄) e velocidade de varredura de $v=20\text{mVs}^{-1}$ e $v=50\text{mVs}^{-1}$, tendo no mesmo meio ácido a presença em solução de LigS (PAni-H₂SO₄+LigS).

Os eletrodos foram submetidos às determinações de íons cobre e cromo e selecionados utilizando Planejamento Fatorial para a avaliação das correntes de pico obtidas por Voltametria de Pulso Diferencial (VPD), com potencial de deposição dos íons $E_d = -0,35\text{ V}$ (vs. ECS). A faixa de medida foi de $-0,35\text{ V} < E < 0,50\text{ V}$ para íons cobre e de $-0,35\text{ V} < E < -1,8\text{ V}$ para íons cromo. Os melhores eletrodos foram, para os íons cromo, os filmes PAni-H₂SO₄+LigS, com sensibilidade de $10,3\ \mu\text{A} / 10^{-7}\text{mol L}^{-1}$, repetitibilidade com desvio de 2,87%, reprodutibilidade com desvio de 5,6% e com $LD = 1,96\ 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$. Para os íons cobre, a Pasta de Carbono modificada com LigS, com sensibilidade $S = 9,5\ \mu\text{A}/10^{-7}\text{mol L}^{-1}$, repetitibilidade com desvio de 1,5%, reprodutibilidade com desvio de 3,15% e apresentando $LD = 4,9\ 10^{-8}\text{ mol L}^{-1}$. Ambos os eletrodos apresentaram, cada um, curvas de calibração lineares para I_p obtidas por técnica de VPD, dentro dos limites da resolução 397 do CONAMA, em tampão acetato, pH=4,5, altura de pulso de $z_E=75\text{ mV}$, $E_d = -0,35\text{ V}$ e velocidade de varredura de $v= 20\text{mVs}^{-1}$.

ABSTRACT

“Modified Carbon Paste Electrodes and Polyaniline Electrodes: Study of their interaction with copper and chromium aqueous metallic ions by Differential Pulse Voltammetry”.

The electrochemical sensors to measure metallic ions in water and waste water are among the most important areas of research nowadays. The environmental control and monitoring challenges that stimulated the aim of this work are tannification for industrial leather finishing and cuprous and cupric organic and inorganic fungicides.

The features for characterization of metallic ions in water, specially for Cu^{2+} e Cr^{6+} and the properties of Humic Acid extracted from Turfe, or Turf Humic Acid (AHT) and Lignosulfonic Acid, or Sulfonated Lignin (LigS), were exposed, as well as the properties and synthesis methods for Polyaniline (PAni).

The following electrodes were prepared and used on this work: The carbon paste modified electrodes, prepared with AHT extracted at Mogi river estuarine region near Luis Antonio city –São Paulo State, Brazil. Another carbon paste was prepared for comparison with LigS obtained from *pinus* pulp processing and treatment by Melbar Company (Parana State, Brazil).

The working electrode that used PAni films were prepared by electrochemical synthesis onto graphite rods. The cyclic voltammetry technique was used to synthesize PAni in acid media of 0.5 to 1.0 mol L⁻¹ H₂SO₄ (PAni-H₂SO₄) and scanning speed of $v=20\text{mVs}^{-1}$, $v=50\text{mVs}^{-1}$. The same procedure was used to synthesize the PAni films, in the same acid media, and the solution has 0.05 mg L⁻¹ of dispersed LigS (PAni-H₂SO₄+LigS).

These electrodes had their Differential Pulse Voltammetry (DPV) current peak response studied with Factorial Planning. The most important results were compared by linear response, sensibility, limit of detection (LD) and repeatability. The best electrodes for Cr^{6+} ions was PAni-H₂SO₄+LigS with a sensibility of $10.3\mu\text{A}/10^{-7}\text{molL}^{-1}$, 2.87% of repeatability, 5.6% of reproducibility and LD = $1.96 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. For copper ions the Carbon Paste modified with LigS was the best electrode wich has a sensibility of $9.5 \mu\text{A}/10^{-7}\text{mol L}^{-1}$, 1.5% of repeatability, reproducibility of 3.5% and LD = $4.9 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Both electrodes have, each other, a linear calibration curve for I_p response that includes the limits of concentration for brazilian's environmental laws (CONAMA – 397/april 2008), by DPV method, obtained on acetate buffer, pH=4,5, pulse height $z_E=75 \text{ mV}$, $E_d = -0.35 \text{ V}$ and scanning speed $v= 20\text{mVs}^{-1}$.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	p.	vii
ÍNDICE DE TABELAS	p.	xiv
ÍNDICE DE FIGURAS	p.	xviii
RESUMO.....	p.	xxviii
ABSTRACT	p.	xxix
1 - INTRODUÇÃO	p.	01
1.1 - Biodisponibilidade de Íons Metálicos.....	p.	01
1.1.1 - O Conceito de Biodisponibilidade de íons Metálicos	p.	01
1.1.2 - Águas naturais	p.	02
1.1.3 - Controle de Metais pesados em Águas destinadas às Lavouras, Indústria e Vida Natural.....	p.	03
1.2 - Íons Metálicos	p.	04
1.2.1 - Íons Cobre.....	p.	04
1.2.2 - Íons Cromo.....	p.	06
1.3 - Métodos de Análise das Águas Naturais.....	p.	07
1.3.1 - Classificação dos íons aquosos e seus complexos	p.	07
1.3.2 - Métodos comerciais para a determinação de íons metálicos em águas naturais	p.	12
1.4 - Eletrodos de Pasta de Carbono Quimicamente Modificados	p.	14
1.5 - Substâncias Húmicas - Ácidos húmicos.....	p.	14
1.5.1 - Origem e Propriedades das Substâncias Húmicas	p.	14
1.5.2 - Propriedades dos Ácidos húmicos	p.	16
1.6 - Lignina	p.	17
1.6.1 - Lignina Sulfonada.....	p.	18

1.7 - Polímeros de Anilina	p.	21
1.7.1 - Propriedades dos Polímeros Condutores.....	p.	21
1.7.2 - Síntese de Polianilina.....	p.	23
1.7.3 - Processo de Dopagem da Polianilina.....	p.	31
1.8 - Sensores Químicos, Bioquímicos e Eletroquímicos.....	p.	37
1.8.1 - Definição de Sensores Químicos, Bioquímicos e Eletroquímicos	p.	37
1.8.2 - Físico-Química da Detecção.....	p.	38
1.8.3 - Controle de Procesos e Aplicação de Sensores.....	p.	39
1.8.4 - Eletrodos Ambientais.....	p.	40
1.8.5 - Eletrodos de Pasta de Carbono e Eletrodos de Filmes Ultrafinos.....	p.	46
1.8.6 - Eletrodos para íons Cu^{2+} de filmes de PANi	p.	41
1.8.7 - Eletrodos de PANi para íons $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$	p.	45
1.8.8 - Eletrodos de Pasta de Carbono para íons Cu^{2+}	p.	47
1.8.9 - Eletrodos de Pasta de Carbono para íons $\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{6+}$	p.	48
1.9 - Técnicas Eletroquímicas	p.	49
1.10 - Planejamento Fatorial	p.	50
1.11 - Cálculo dos Efeitos.....	p.	50
1.12 - Limite de Detecção e Sensibilidade dos Eletrodos para íons Cu^{2+} e para íons Cr^{6+}	p.	53
1.13- - Objetivos.....	p.	54
2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	p.	55
2.1 - Destilação da Anilina e Síntese da Polianilina (PANi).....	p.	55
2.1.1- Destilação da Anilina	p.	55
2.1.2- Síntese Eletroquímica de PANi (dopantes: H_2SO_4 , LigS).....	p.	55
2.1.2.1 - Síntese Voltamétrica	p.	55
2.1.2.2 - Síntese Interfacial de PANi com diferentes dopantes (H_2SO_4 , LigS) ...	p.	56

2.2 - Purificação dos Ácidos Húmicos	p.	56
2.3 - Lignina Sulfonada.....	p.	57
2.4 - Especificação dos pós de Grafite Utilizados.....	p.	57
2.5 - Caracterização Morfológica e Espectroscópica dos Materiais.....	p.	57
2.5.1 - BET dos Grafites Testados	p.	58
2.5.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós de Grafite	p.	58
2.6 - Experimentos Espectroscópicos.....	p.	58
2.6.1 - Técnicas de FT-IR e FT-Raman	p.	58
2.7 - Experimentos Eletroquímicos.....	p.	59
2.7.1 - Voltametria Cíclica	p.	60
2.7.2 – Voltametria de Pulso Diferencial	p.	60
2.8 - Célula Eletroquímica	p.	61
2.9 - Eletrodos de Pasta de Carbono e Depósitos de PAni	p.	61
2.10 - Experimentos Eletroquímicos	p.	62
2.10.1 -Curvas de Calibração, detecção de íons Cobre	p.	62
2.10.2 -Curvas de Calibração e detecção de íons Cromo	p.	63
2.11 - Escolha dos Planejamentos Fatoriais.....	p.	64
2.12 - Testes baseados em Planejamento Fatorial para a escolha do material modificador	p.	64
3 - RESULTADOS	p.	65
3.1- Morfologia dos pós de grafite	p.	65
3.2- Resultados espectroscópicos para as macromoléculas de AHT e LigS ..	p.	67

3.3- Síntese Eletroquímica e Interfacial de PANi, dopado com H_2SO_4 , na presença ou ausência de LigS em solução.....	p.	72
3.4- Experimentos Eletroquímicos.....	p.	83
3.4.1- Voltametrias Cíclicas da pasta de Carbono para diferentes proporções de Óleo Mineral em pH = 4,5	p.	83
3.4.2- Pastas de Carbono Modificadas	p.	84
3.4.3- Avaliação das Variáveis	p.	88
3.4.4- Eletrodos de Pasta de carbono e de PANi modificados com LigS na presença de íons Cu^{2+} em solução contendo KCl	p.	101
3.4.5- Eletrodos para íons Cu^{2+} em solução contendo Na_2SO_4	p.	109
3.4.6- Eletrodos de Pasta de carbono modificados com LigS e eletrodos de PANi na presença de íons Cr^{6+}	p.	113
3.4.6.1- Eletrodo de Pasta de Carbono modificado com LigS na presença de íons Cr^{6+} em solução contendo KCl.....	p.	113
3.4.6.2- Eletrodos de PANi modificados com LigS na presença de íons Cr^{6+} em solução contendo Na_2SO_4	p.	116
3.4.7- Avaliação dos Eletrodos na presença de íons Cu^{2+} e Cr^{6+} em soluções contendo KCl ou Na_2SO_4	p.	119
3.4.7.1- Planejamentos Fatoriais de Eletrodos de PANi e Pasta de Carbono modificados com LigS	p.	119
3.4.7.2- Comparação entre os resultados das curvas de calibração e os Planejamentos Fatoriais.....	p.	128

4 - CONCLUSÕES	p. 133
5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	p. 135
6 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	p. 136
APÊNDICE	p. 151

1 - INTRODUÇÃO

Neste capítulo, são apresentados o estado da arte sobre eletrodos para íons metálicos em corpos de água e os materiais pesquisados para a modificação de eletrodos em pasta de carbono e síntese de eletrodos de filmes poliméricos.

1.1 - Biodisponibilidade de Íons Metálicos

1.1.1 - O Conceito de Biodisponibilidade de Íons Metálicos

Os íons metálicos, na forma de aquocomplexos, complexos orgânicos e inorgânicos fazem parte de uma série de reações bioquímicas do meio ambiente, sendo em alguns casos nocivos mesmo quando em baixas concentrações.

O nível de toxidez de diferentes íons metálicos está relacionado com a disponibilidade por trocas entre os seres vivos e a matéria do meio ambiente, por transferência de massa entre fases distintas, intermediadas pelas membranas celulares e seus canais iônicos ou de absorção por vesículas e moléculas dispersas em camada de difusão no entorno destes organismos [1].

Pode também, no caso de plantas e animais superiores, quando estes absorvem nutrientes contaminados ou ingeridos e inalados, afetando primeiro aos órgãos e organelas responsáveis pela absorção e circulação dos nutrientes [1, 2].

A disponibilidade destes íons metálicos para diversas reações na concentração de elementos em traço, usados na geração das reações de manutenção da vida, ou na geração das espécies químicas tóxicas, é conhecida como biodisponibilidade [1, 2].

A biodisponibilidade de íons metálicos depende de vários fatores, mas pode ser dividida em três grupos:

- espécies livres, lábeis ou trocáveis. As espécies lábeis são aquelas que formam complexos aniônicos ou catiônicos com os ligantes do meio, mas possuem seus equilíbrios de complexação deslocados fortemente no sentido da dissociação. A labilidade do ponto de vista eletroquímico consiste na reatividade de um metal e a quantidade deste que pode ser reduzida na superfície de um eletrodo de mercúrio em uma amostra de solvente, estando a solução sob agitação. A forma reduzível é a forma iônica disponível ou livre. Nem sempre a labilidade e toxidade de uma espécie metálica são relacionáveis. Um exemplo é o caso dos íons Cu^{2+} apresentado na TABELA 1.1.

TABELA 1. 1: Toxicidade e labilidade de alguns complexos de Cu^{2+} [1]

Complexo	Características
Cu^{2+} (aquocomplexo)	alta toxicidade e alta labilidade eletroquímica
CuCl_2	alta toxicidade e alta labilidade eletroquímica
CuCO_3	alta toxicidade e alta labilidade eletroquímica
Cu^{2+} - ácido fúlvico	baixa toxicidade e baixa labilidade eletroquímica
Cu^{2+} / ácido húmico – Fe_2O_3	baixa toxicidade e baixa labilidade eletroquímica
Cu^{2+} - 2,9 dimetil-1,10 fenantrolina.	alta toxicidade e baixa labilidade eletroquímica

- espécies adsorvidas, não-lábeis ou ligadas. As espécies não-lábeis são aquelas cuja interação com ligante tem energia tão forte que o equilíbrio de complexação está deslocado praticamente todo no sentido da complexação. Os exemplos naturais são os sítios externos de colóides orgânicos e inorgânicos, compostos organometálicos [1, 2];

- espécies não disponíveis. Estas espécies de íons metálicos podem ou não interagir com a biota, caso o ligante formado seja lipossolúvel ou possa ser admitido por outras interações com as células dos organismos. Caso a espécie não lábil não reaja de forma alguma com os seres vivos do meio, esta é considerada uma espécie inerte ou não disponível [1, 2].

1.1.2 - Águas naturais

A água em nosso planeta na forma líquida é um sistema aberto cujo estacionário estima-se ter um volume constante da ordem de 1,5 bilhão de quilômetros cúbicos. Do total de água do planeta, tem-se a seguinte distribuição: 97% nos oceanos, 2,25% localizados nas calotas polares e nas geleiras e apenas 0,75 % é encontrado na forma de água subterrânea, em lagos, rios, e na atmosfera, como vapor d'água e na forma líquida percolando os solos nas formas de umidade ligada e disponível à biota [3].

A água de escoamento, ou seja, descargas e efluentes domésticos e industriais são as formas responsáveis pelos problemas de degradação ambiental das águas correntes em todos os continentes. A poluição química afeta tanto as características estéticas das águas quanto as características de toxidez aos seres vivos. Há ainda os problemas relacionados à corrosão em tubulações industriais

tanto por filmes biológicos e de colóides (*biofouling, clogging*), quanto pela dureza da água ou a deposição de íons de cobre e outros metais em ligas ferrosas [4,5].

O monitoramento dos recursos hidrológicos é importante também para avaliação do impacto que o material natural dissolvido nas águas naturais causa à biota de outros meios [6].

1.1.3 - Controle de Metais pesados em Águas destinadas às Lavouras, Indústria e Vida Natural

O monitoramento das águas em seu uso doméstico e industrial é um dos maiores desafios para os países, pois, sendo um recurso natural, deve, a princípio, atender às necessidades de todos os seres vivos.

A resolução do CONAMA nº 20 de 18 de junho de 1986 fixava, até 17 de março de 2005, os teores máximos de íons de cobre e cromo nos lançamentos em corpos d'água e as concentrações nestes. A partir de 17 de março de 2005 [7] entrou em vigor uma nova resolução, a de nº 357. Nesta nova resolução muitos limites foram alterados e a resolução ficou mais rígida. Além disso, foi reunida em um único limite de Cr total a espécie de Cr^{3+} e Cr^{6+} independente de quais complexos aniônicos ou catiônicos venham a existir para o Cr nas amostras analisadas.

Os limites para lançamentos de efluentes e as condições de pH e temperatura são as mesmas da resolução de 1986. Os limites para íons cobre dissolvidos caíram pela metade e no caso dos íons cromo houve alteração significativa passando de 0,5mg/L para Cr^{3+} e 0,05mg/L para Cr^{6+} para 0,05mg/L para Cr totais. Em 03 de abril de 2008, houve a reedição da resolução 357, com correções, conhecida como resolução nº397 [8], sendo os valores de interesse a este projeto apresentados na TABELA 1. 2.

Há uma classificação das águas que depende de sua destinação, de acordo com as normas da resolução CONAMA nº 397:

A classe 1 corresponde às águas destinadas ao abastecimento doméstico após tratamento simplificado, irrigação de hortaliças e frutas que se desenvolvem rente ao solo e criação de aquicultura natural e/ou intensiva para consumo humano, além de outros usos. A classe 2 são as águas de uso no abastecimento doméstico, após tratamento convencional, irrigação de hortaliças e

plantas frutíferas e aquicultura. A classe 3 é utilizada de modo restrito ao abastecimento doméstico, após tratamento convencional, irrigação de culturas arbóreas, cerealíferas e forrageiras e para a dessedentação de animais.

TABELA 1. 2: Resoluções do CONAMA para íons Cobre e Cromo [8]

Definições e Classificações				
Água Doce, Resolução nº 397 de 03 de Abril de 2008				
6,0 <pH< 9,0	S ≤ 0,05%	DBO ₅ ^{20°C} = 3mg/L (classe 1, 2)	LOD > 6 mg/L (classe 1 e 2)	
		DBO ₅ ^{20°C} = 3mg/L (classe 3)	LOD > 4 mg/L (classe 3)	
Classe 01 e Classe 02			Classe 03	
Cu dissolvido		Cr Total	Cu dissolvido	Cr Total
0,009 mg/L		0,05 mg/L	0,013 mg/L	0,05 mg/L
(1,4 · 10 ⁻⁷ M)		(4,8 · 10 ⁻⁷ M)	(2,05 · 10 ⁻⁷ M)	(4,8 · 10 ⁻⁷ M)
Outras condições e padrão para lançamento de efluentes com Cu e Cr:				
Cu dissolvido		Cr ⁶⁺ / Cr ³⁺		
1,0 mg/L		0,1 mg/L / 1,0 mg/L		
(1,57 · 10 ⁻⁵ M)		(9,6 · 10 ⁻⁷ M / 9,6 · 10 ⁻⁶ M)		
Artigo 34: Os efluentes de qualquer fonte poluição somente poderão ser lançados, direta ou indiretamente, nos corpos de água desde que obedeçam às seguintes condições:				
§ 4º				
I - pH entre 5,0 a 9,0; II - temperatura: inferior a 40º C; III - óleos minerais até 20 mg/L				
IV – óleos vegetais e gorduras animais até 50 mL/L				
S – Salinidade				
DBO ₅ ^{20°C} – Demanda Biológica de Oxigênio por 5 dias, T = 20°C				
LOD – Limite de Oxigênio Dissolvido				

1.2 - Íons Metálicos

1.2.1 - Íons Cobre

O cobre, possui valências +2, 0, não sendo incomuns as valências +1 e +3. O metal tem solubilidade muito baixa em pH neutro e meios levemente ácidos, mas é solúvel na presença de HNO₃ e H₂SO₄, sendo solúvel também em meios extremamente alcalinos.

Há uma variedade razoável de formas inorgânicas dos íons cobre, como os cátions e ânions correspondentes a complexação de íons cobre por hidróxidos, carbonatos e oxigênio, além dos íons livres com carga +1 e +2 que são biodisponíveis e encontrados no solo. As principais formas de complexos iônicos de cobre são: HCuO₂⁻, Cu²⁺, CuOH⁺, Cu(OH)₂, CuO, Cu₂(OH)₂CO₃, CuCO₃, Cu(CO₃)₂²⁻, Cu(OH)₄²⁻, Cu(OH)₃⁻, CuO₂²⁻. Estas espécies podem ser previstas em um diagrama

de Pourbaix. Observou-se que a estabilidade dos íons Cu^{2+} é extensível até $\text{pH}=6,5$, quando começa o equilíbrio $\text{CuO}/\text{HCuO}_2^-$ [9].

Os íons em águas naturais podem ter origem de íons e complexos lixiviados do solo ou de efluentes agroindustriais e assim, associado às possibilidades de complexos inorgânicos de acordo com o pH do meio. A solubilidade total dos íons cobre cai com o aumento do pH , entre 7 e 8. Os produtos de hidrólise neste caso são CuOH^+ e $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$. Acima de $\text{pH} = 8$, são os hidróxidos de cobre que se tornam predominantes. O cobre desde a antiguidade é associado à saúde humana com o seu uso para o tratamento de infecções e desinfecção de águas, pois seu excesso inibe o crescimento de microorganismos (bactérias, vírus) e fungos. Também é essencial a diversos processos enzimáticos e de imunologia humana. Em excesso, pode ser perigoso e até letal [10].

Há muitas moléculas biológicas importantes que dependem da existência dos íons cobre na ingestão diária média de cobre varia de 0,9 a 2,2 mg por dia [10]. Há duas formas de ligação principais para o Cu^{2+} , no organismo; como metaloproteínas ou como enzimas [11]. Entre as fontes naturais do cobre, podemos citar a poeira que é dispersa pelos ventos, erupções vulcânicas, vegetais em decomposição, as florestas entre outras. Os depósitos antropogênicos de cobre no solo provêm de diversas atividades industriais, desde a agricultura, setor têxtil, calçadista (corantes azóicos e.g ftalocianinas) ao setor de equipamentos elétricos e também na indústria automobilística [12-16].

A aplicação agroindustrial mais importante dos íons cobre é o uso de cauda bordalesa para a prevenção e combate do míldio em vinícolas. Muitos são os fungicidas aplicados, sendo os mais comuns tanto no estado de São Paulo quanto no Rio Grande do Sul aqueles que combatem o míldio. Os demais estados produtores importantes são os estados de PE, PR e BA. No estado de SP, depois da cauda bordalesa, os fungicidas mais comuns são aqueles a base de Maneb, Mancozeb, Metalaxil, Cymoxanil [17].

1.2.2 - Íons Cromo

Os depósitos de cromo mais importantes são os depósitos na forma elemental ou trivalente. Na maioria dos solos as concentrações naturais são baixas (2-60 mg/kg), porém é possível encontrar depósitos com até 4 g/kg. Apenas uma fração do cromo está disponível para as plantas. Mas isto não implica que não possa ser tóxico por outros mecanismos. Quase todo o cromo hexavalente surge de atividades humanas. As principais fontes desta forma (cromato) são a oxidação industrial de minérios de cromo e, em alguns casos, da queima de combustíveis fósseis, madeira e papel. O ciclo ambiental do cromo começa nas rochas de origem vulcânica (e.g. serpentita) passando pelo intemperismo e pedogênese formadora dos solos que por sua vez são lixiviados pela água, redistribuídos e acumulados na biota, levados como poeira e formas hidratadas pelo ar, que então voltam ao solo ou redissolvem-se nas águas [18].

O Cr^{6+} é estável quando em contato com ar ou água pura. No entanto o contato deste com a biota, solo e águas naturais ou residuárias pode levar à redução deste por outras espécies para a espécie Cr^{3+} [19, 20].

Entre os principais usos do cromo estão os compostos e outras formas dos íons crômicos e cromatos usados para cromeação de superfícies, produção de pigmentos e tanificação na indústria do curtume, além do uso em diversas ligas de aço. Além destas indústrias, a queima de combustíveis fósseis libera diversos metais, inclusive o cromo, que podem contaminar a água, os solos e o ar. A maior parte dos resíduos de cromo nas indústrias é condicionado na forma de resíduos sólidos, geralmente na forma de hidróxidos trivalentes insolúveis e relativamente estáveis [21].

Na área de monitoramento ambiental, de acordo com a referência [21], os processos industriais e agroindustriais mais importantes para a origem da contaminação da biota por cromo são: tratamento de madeira, tanificação de couro, deposição superficial e tratamentos de superfície, produção de aço inox, cimento e fertilizantes entre tantos outros produtos. A principal atividade agroindustrial que utiliza íons Cr^{6+} é o curtimento de couro para produção de *wet blue* por tanificação inorgânica [22].

Há dois métodos de curtimento: o curtimento vegetal e o curtimento mineral. No curtimento vegetal, os extratos de plantas (taninos) ou ainda os agentes

tanantes sintéticos, funcionando como um agente ligante entre as fibras, os quais possuem afinidade pelo colágeno e transformam a pele em couro e liberando açúcares, sendo que o processo é relativamente lento e o suprimento de água deve estar livre de íons ferro. O curtimento mineral implica em uso de sulfato de cromo, pela fixação do sal de cromo usando bórax e a coordenação dos íons cromo com os grupos carboxila das proteínas do colágeno. Este é o processo mais usado mundialmente [23]. A durabilidade do curtimento ao cromo supera em até três vezes a de um couro curtido ao tanino. O cromo trivalente (sulfato de cromo com 33% de basicidade) é que reage com as fibras colagênicas. A formação de resíduos de Cr^{6+} está no dreno do tambor contendo cerca de 5% de dicromato de sódio e a passagem para um tambor contendo hidrossulfito de sódio para a redução do dicromato absorvido pela pele já tratada com a remoção de pêlos e camada cortical [23, 24].

Há ainda curtimento mineral com sais de alumínio e titânio. O processo de curtimento mineral para quaisquer desses agentes é realizado em três etapas principais [25], ribeira, curtimento e recurtimento, sendo neste último o acabamento de retanificação e fixação dos corantes.

1.3 - Métodos de Análise das Águas Naturais

Pode-se realizar a análise de íons metálicos em águas naturais tanto por técnicas laboratoriais quanto pelo uso de kits analíticos, os quais serão descritos nos itens 1.3.1 e 1.3.2. As técnicas apresentadas são relacionadas aos limites de legislação quanto a aplicabilidade ao término do item 1.3.2.

1.3.1 - Classificação dos íons aquosos e seus complexos

A análise de águas naturais pode ser dividida ou pela natureza dos compostos ou pelas operações de separação. Os compostos naturais dissolvidos na água correspondem aos compostos da matéria orgânica em decomposição ou moléculas liberadas pelo metabolismo de plantas animais e microorganismos. Os compostos inorgânicos estão relacionados com a pedogênese dos solos, intemperismo e a solubilidade destes está intimamente relacionada aos processos

de complexação dos íons metálicos com várias moléculas orgânicas dissolvidas em água [26-33].

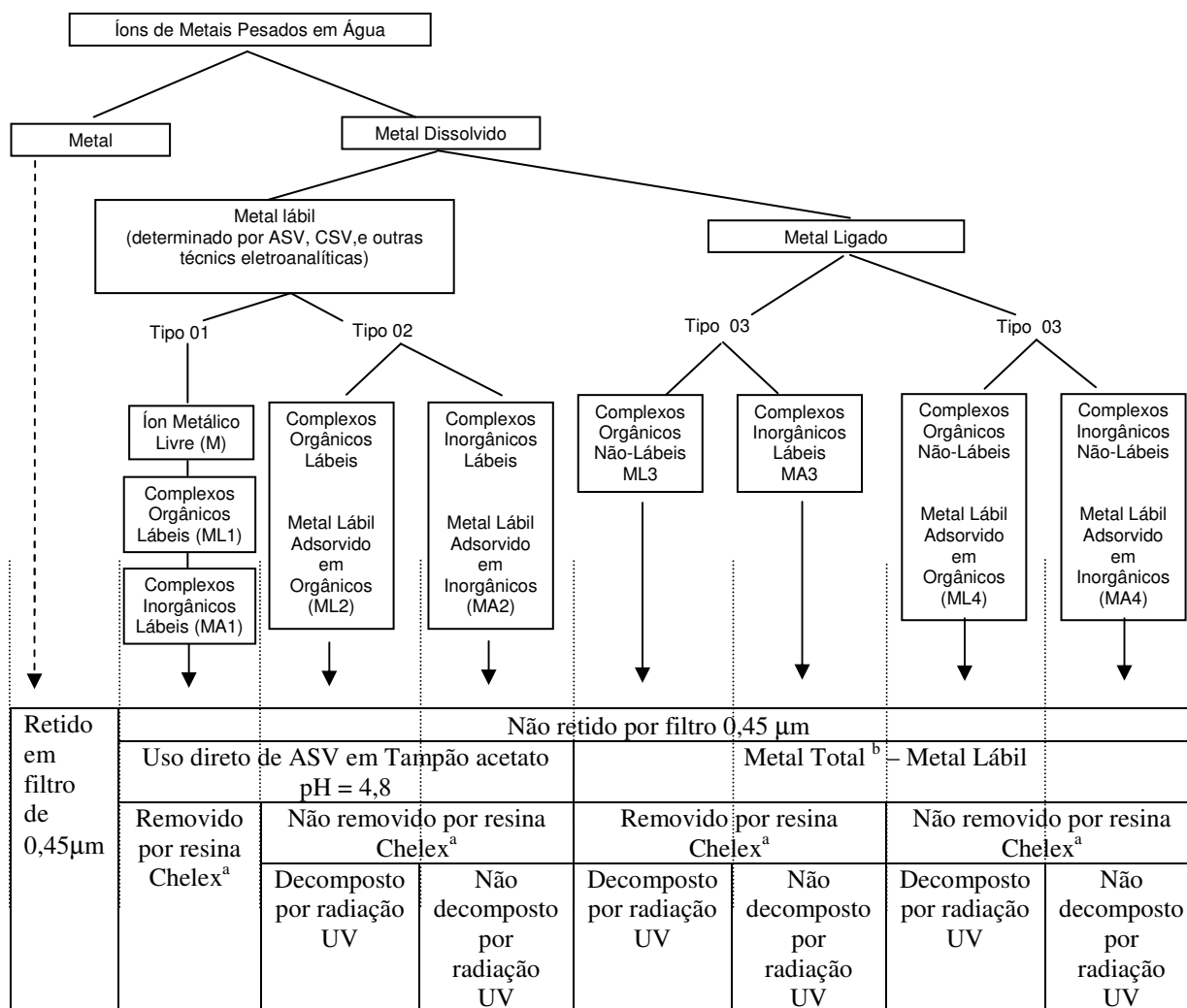
Apesar do enfoque deste projeto estar no estudo de eletrodos de pasta de carbono e de polímeros condutores para o desenvolvimento de sensores eletroquímicos aborda-se brevemente, para complemento ao estudo, as técnicas de separação e análise de colóides em águas naturais, das interações destes com os íons metálicos. Os métodos de separação mais usados no fracionamento de matéria orgânica e análise do equilíbrio de íons metálicos são baseados nas seguintes propriedades físico-químicas: carga iônica, tamanho molecular.

Na ultrafiltração há também a classificação baseada nas propriedades dos materiais dissolvidos [34-36]:

- a) Materiais entre 0,5 e 5nm: consistem em íons, suas camadas de hidratação e o efeito de suas carga pode influenciar na concentração final destes no filtrado.
- b) Materiais entre 1 - 50 nm: macromoléculas orgânicas que dependerão de suas estruturas e conformação para interagirem ou não com o meio filtrante.

A FIGURA 1. 1 resume as estratégias de análises em paralelo de metais em traços nas suas diversas formas no meio natural. O metal dissolvido na condição de espécie lábil pode ser quantificado por técnicas eletroquímicas.

Os diferentes tipos de íons metálicos presentes em solução, apresentada na FIGURA 1.1, as espécies de íons metálicos dissolvidos, e que passam diretamente por um filtro de 45 µm de tamanho médio de poro, podem ser mensurados por duas formas de técnicas analíticas: técnicas eletroquímicas, baseadas em técnicas voltamétricas associadas a técnicas de pré-concentração e decomposição de complexos orgânicos pelo uso de radiação UV, e técnicas espectroscópicas, baseadas em espectroscopia de absorção atômica, espectroscopia de plasma induzido acoplado a forno de grafite, para citar as mais comuns.



a - Pode ser qualquer resina de troca catiônica, ou material catiônico

b – Obtido por técnica de instrumentação analítica (e.g. técnicas de AAS, ICP-AES)

FIGURA 1. 1: Análise de Metais Dissolvidos em Águas Naturais e as formas de classificação e análise dessas espécies [29, 31].

Para o íon metálico considerado como lábil tem-se, de acordo com a classificação apresentada por KABATA-PENDIAS [31], as espécies lábeis do tipo 1 e do tipo 2. As espécies do tipo 01 correspondem àquelas na forma de íons livres, complexos orgânicos lábeis (ML1), complexos inorgânicos lábeis (MA1) que são detectados diretamente por técnicas eletroquímicas associadas a métodos de pré-concentração.

As espécies lábeis do tipo 2 são os complexos orgânicos lábeis e os íons metálicos lábeis adsorvidos na superfície de complexos orgânicos (ML2), os quais não passam por técnicas de pré-concentração, mas tem a matéria orgânica destruída pela exposição à radiação UV. Há ainda para as espécies do tipo 2 aquelas que correspondem aos complexos inorgânicos lábeis e aos íons metálicos

lábéis disponíveis adsorvido na superfície de complexos inorgânicos (hidróxido de ferro, por exemplo, pode acumular outros íons metálicos em sua superfície).

As espécies do tipo 3 e do tipo 4 correspondem ao chamado metal ligado, ou seja, não há como medir diretamente pelas técnicas eletroquímicas como as espécies do tipo 1 e do tipo 2. As espécies do tipo 3 são: (1) os complexos orgânicos não-lábéis (ML3 - pré-concentrados em resinas de adsorção e dessorvidos para posterior decomposição em UV e medidas espectroscópicas), (2) complexos inorgânicos não-lábéis (MA3 - que passam por pré-concentração e não são decompostos por radiação UV, mas podem ser decompostos em digestão ácida por microondas ou em forno termicamente em forno de grafite). As espécies do tipo 4 não são removíveis por pré-concentração e correspondem aos complexos orgânicos não-lábéis, metal lábil adsorvido em orgânicos (ML4 - decompostos por radiação UV) e aos complexos inorgânicos não-lábéis, metal lábil adsorvido em inorgânicos (MA4 – não decompostos por radiação UV).

As espécies de um determinado íon metálico, de acordo com STUMM & MORGAN [33], apresentam as constantes de estabilidade de diversas configurações com ligantes mononucleares (um grupo ligante) e polinucleares (vários grupos ligantes) e as respectivas constantes acumulativas que influenciam na concentração no meio aquoso, a qual pode ir de 10^{-6} mol L⁻¹ até valores da ordem de 10^{-11} mol L⁻¹, dependendo do meio natural e macromoléculas e ligantes dissolvidos.

Quanto à configuração dos complexos, esta dependerá do tamanho dos ligantes, número de grupos nucleofílicos do ligante e das configurações eletrônicas dos íons metálicos. Os íons de metais de transição podem ter uma configuração do tipo d^0 , de alta simetria esférica e baixa polarizabilidade a campos elétricos externos, chamados íons duros, que por sua vez terão facilidade em se complexar com ligantes contendo oxigênio como doador eletrônico ou F⁻. A dureza dos íons metálicos pode ser avaliada pela razão entre o quadrado da eletronegatividade e o raio do íon metálico. A razão entre o quadrado do número atômico e o raio do íon, ou potencial iônico, classifica quanto ao caráter iônico da ligação. Quanto mais duro o íon metálico, mais ácida é a hidrólise e mais iônico é o caráter de suas ligações.

Quanto à força que os ligantes orgânicos e inorgânicos possuem em relação à deformação das nuvens eletrônicas e configuração dos complexos com os

íons metálicos, são classificados de acordo com a alteração no nível de energia dos orbitais d (para os íons metálicos de elementos de transição) [37].

Quando o ligante é fraco, a separação entre os orbitais de alta energia e de baixa energia é pequena, quando o ligante é forte, tal separação de níveis energéticos é grande. A maior separação entre os níveis é definida também pelo número de pares eletrônicos e o número de spin do complexo. Complexos de baixo spin possuem baixa separação entre os níveis energéticos e apresentam preenchimento completo dos orbitais, correspondendo aos complexos das espécies não lábeis. Complexos de alto spin possuem grande separação entre os níveis e preenchimento incompleto dos orbitais, correspondendo às espécies lábeis. Como por exemplo, a molécula de H₂O é um ligante moderado, de alto spin e para o complexo de propriedades magnética Mn(H₂O)₆²⁺ apresenta o Mn²⁺ como espécie lábil. Para um complexo de Fe(CN)₆⁴⁻, diamagnético, o íon de Fe²⁺ encontra-se indisponibilizado, devido a força do ligante, apresentando um complexo de baixo spin de seis elétrons d.

Os ligantes e metais sofrem influência, respectivamente, da competição pelas ligações em solução com os íons OH⁻ e H⁺ dependendo do pH, sendo que em valores altos de pH às hidroxilas competem com os ligantes enquanto que em pH ácido são os H⁺ que competem com os metais pela estabilidade na forma de complexos.

Quanto à estabilidade dos complexos orgânicos e inorgânicos distintos às hidroxilas, um complexo formado por anel quelante (sistemas polidentados) é mais estável que um complexo de quelante monodentado. Em ambos os casos a variação de entalpia não é intensa, mas a energia livre varia mais negativamente para o anel quelante que para o ligante monodentado. Isso corresponde a uma grande variação de entropia para a formação de complexos de anéis quelantes.

As diferentes energias de formação destes complexos em águas naturais e a cinética de sorção/dessorção de íons e complexos, juntamente com a cinética de complexação, influenciam na concentração final de uma espécie livre metálica Me^{z+}. O processo é semelhante a um tampão ácido-base, onde os diferentes processos de hidrólise e adsorção influenciarão o valor final da concentração de íons do analito, medido em termos de pMe (definido pelo inverso do logaritmo das atividades das espécies do metal Me em solução) [33].

1.3.2 - Métodos comerciais para a determinação de íons metálicos em águas naturais

Outra forma de analisar os íons cobre e cromo em águas naturais são os kits analíticos comerciais. Estes kits são compostos de corantes que complexam preferencialmente com o analito desejado. Além dos kits de análise em campo, há também o uso de métodos laboratoriais, baseados em medidas espectrométricas.

Para os íons cobre [38] são conhecidos comercialmente e recomendados na literatura [39] os métodos para: (1) a determinação de Cu^+ (método da batocuproína); (2) a determinação de Cu^{2+} (método com dietilditiocarbamato de sódio); 3) o método com ditizona (ou difeniltiocarbazona), também para a determinação de Cu^{2+} (4) o método da cuproína com a redução de Cu^{2+} com ácido ascórbico e os métodos de campo: (5) kit MERCK com cuprizona; kit HACH com biquinolina – ácido dicarboxílico.

O método (1) consiste em solução tamponada com citrato de sódio a $\text{pH} = 4,3$ e a determinação é por espectrofotometria na região da luz visível, com sensibilidade de $3,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. Este método é aplicável ou para efluentes de alta concentração ou para sistemas onde há pré-concentração ou pré-evaporação, sendo que para o limite de legislação do CONAMA, não se aplica às águas de classe 01 ou classe 02. O método (2) usa da adição de ácido cítrico e a extração do complexo em clorofórmio, com a medida do complexo formado, de cor amarelo-marrom por espectrofotometria na região do visível. A sensibilidade do método pode chegar até $1,1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, mas faz uso de solvente orgânico em uma das etapas. O método (3) faz uso da extração com CCl_4 de complexo rosa e possui uma sensibilidade da ordem de $0,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, mas além do uso de solvente organoclorado, semelhante ao método (2), o pH deve ser em torno de $1,0 < \text{pH} < 2,0$ para evitar extrair simultaneamente com Co, mn, Ni, Pb e outros. O método (4) é feito com a extração por álcool amílico, isoamílico, benzeno, ou clorofórmio e a estabilização com uso de hidroquinona. Também possui desempenho semelhante ao do método com neocuproína, com a vantagem do complexo ser muito mais estável e ser possível o armazenamento da solução por período suficiente para análises.

Os métodos de campo, método (5) e método (6), são realizados com complexantes solúveis em água, porém as sensibilidades são maiores que o limite

de legislação fixado pelo CONAMA, no caso de águas de classe 01 e classe 02. O mesmo se aplica para o kit HACH. No entanto, para outros casos são úteis.

A concentração de íons cobre em águas naturais varia de $0,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ até $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. As ocorrências naturais raramente passam o valor de $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. O uso desses métodos é viável em casos de efluentes e corpos d'água onde já há evidência de contaminação.

No caso dos íons cromo [38], também existem métodos com agentes complexantes comerciais. O método mais popular e eficiente usado até hoje é o método colorimétrico com uso da 1,5 difenilcarbazida, complexo com cor na região do azul-púrpura. O método consiste na digestão da amostra em solução sulfonítrica e a adição de permanganato de potássio, onde o excesso desse reagente é destruído com a adição de azida de sódio. Na seqüência, em pH=1,0, adiciona-se difenilcarbazida e cupferron (complexante para Mb, V, Fe, Hg, Cu). Há a alternativa de outros oxidantes, como o persulfato de amônio em meio ácido ou o hipobromito de sódio em meio alcalino. Os kits de campo a venda também são a base de difenilcarbazida.

Os métodos citados acima demonstram a necessidade do desenvolvimento de técnicas mais práticas para análise em campo, pois os kits são baseados em cartelas de cor, tornando subjetiva a avaliação da concentração. No caso dos métodos espectrofotométricos, há a necessidade de aparelhagem laboratorial e instrumentos de espectrometria de absorção atômica com chama de ar/ acetileno com indução de plasma acoplado ou de absorção eletrotérmica com forno de grafite, sendo que neste último haverá modificação da matriz da amostra ou de espectrometria na região do UV-VIS. Estes métodos são recomendados pela American Water Works Association [39] e de eficiência e eficácia comprovadas. Todos os instrumentos solicitados em tais métodos necessitam do levantamento de curvas de calibração com solução-padrão. Além disso, a sensibilidade dos métodos está, muitas vezes, ou muito acima ou muito próxima do limite de concentração proposto pelo CONAMA [8].

1.4 - Eletrodos de Pasta de Carbono Quimicamente Modificados

Um eletrodo quimicamente modificado é aquele no qual as substâncias ativas são ligadas quimicamente ou depositadas na sua superfície com o objetivo de fornecer ao eletrodo propriedades químicas, eletroquímicas, ópticas, elétricas ou de transporte do material eletródico [40].

A pasta de carbono para uso em eletroquímica foi usada pela primeira vez por Adams, em 1958, para o estudo de espécies em solução na faixa de potencial positivo na qual o eletrodo de mercúrio não pode ser usado [40 -42].

Há vantagens no uso de eletrodos de pasta de carbono. Usando estes eletrodos é possível escolher as faixas de atuação para potenciais catódicos com o intuito de medir uma espécie por vez, permitindo caracterizar mais de um cátion por técnicas de voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial [43].

Os eletrodos de pasta de carbono quimicamente modificados foram investigados em muitas combinações diferentes para identificação de Cu^{2+} como, por exemplo, os eletrodos modificados com ácidos húmicos [44], com zeólitas [45], e com argilominerais [46], entre outros. Estes eletrodos são sensoriais com limite de detecção da ordem de $10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ [44,46], dependendo das condições experimentais e dos materiais modificadores escolhidos [47-49].

1.5 - Substâncias Húmicas - Ácidos Húmicos

1.5.1 - Origem e Propriedades das Substâncias Húmicas

As substâncias húmicas (SH) correspondem ao produto da decomposição de resíduos de animais e vegetais. Isto corresponde a 89,55% do carbono biodisponível no planeta [47, 48]. As SH podem interagir concentrando e trocando com o meio os íons metálicos, diminuindo a disponibilização de cátions de metais pesados, quando combinadas com os íons do meio.

Para o caso de substância húmicas aquáticas (SHA), todo material orgânico e mineralizado provenientes da decomposição é classificado de acordo com sua origem, composição média e estrutura química. Quanto à origem, podem ser formadas em ecossistemas aquáticos ou terrestres e também de polímeros naturais que foram decompostos pelos microorganismos [48].

A velocidade de decomposição de moléculas constituintes dos seres vivos é maior para açúcares, seguido de hemicelulose, celulose, lignina, graxas, ceras e fenóis. O húmus encontrado no ambiente terrestre e aquático é, então, formado pelo metabolismo dos microorganismos saprófitos usando resíduos animais e vegetais: monossacarídeos, aminoácidos livres, peptídeos, clorofila, resinas, terpenos, alcalóides, taninos, quinonas entre outros. Os mecanismos propostos são descritos por HAYES et alli. [49, 50] e STEVENSON [51].

Abaixo a classificação das substâncias húmicas aquáticas:

- a) alóctones: quando possuem origem em outros ambientes, que não os aquáticos e são levadas por lixiviação aos corpos d'água.
- b) autóctones: derivadas dos constituintes celulares e da desagregação de organismos aquáticos nativos, como produtos do metabolismo de algas, fungos e outros microorganismos.

Uma das principais características das SH e SHA, além das resumidas na TABELA 1.3, é a sua capacidade de formar complexos com íons metálicos, principalmente os íons de metais de transição, com íons de Al e Pb [52, 53], o que torna interessante o uso em sistemas de adsorção.

TABELA 1. 3: Classificação das substâncias húmicas [47]

Quadros de Termos e Definições	
Termos	Definições
Substâncias Húmicas / Húmus	Coloração escura, elevada Massa Molecular, estrutura complexa e indefinida. Decomposição de Animais e Vegetais
Substâncias não Húmicas	Substâncias presentes no solo de composição e estrutura definida, como aminoácidos, carboidratos, ceras lipídeos, resinas, ácidos graxos, etc.
Ácidos Fúlvicos	Parte do material colorido remanece após a separação dos ácidos húmicos por precipitação em meio ácido.
Ácidos Húmicos	Material orgânico de coloração escura pode ser extraído do solo por vários reagentes e é insolúvel em meio ácido (pH<2).
Ácidos Himatomelânico	Fração de ácidos húmicos solúveis em álcoois.
Humina	Parte do material orgânico presente no solo de coloração escura insolúvel em álcalis e ácidos.

A classificação por massa molar média leva em consideração a composição elementar média em base seca (isenta da água) destes resíduos, cujos principais elementos considerados são C, N, P, S. É possível também a separação

por ultrafiltração, determinação dos grupos funcionais por técnicas espectroscópicas como UV-VIS, IR e caracterização estrutural por RMN [51, 54].

A interação dos íons metálicos com os ácidos húmicos e fúlvicos é grande. A cinética de complexação/descomplexação do Cu^{2+} é alta em ambos os sentidos. Isto possibilita os estudos eletroanalíticos da interação deste metal com esta espécie iônica [55, 56].

1.5.2 - Propriedades dos Ácidos Húmicos

Os ácidos húmicos são macromoléculas de origem da decomposição da matéria orgânica natural. São de cor marrom ou preta, hidrofílicas, de caráter ácido e com uma larga faixa de peso molecular (10 000 a 300 000 Daltons para ácidos húmicos). Do ponto de vista morfológico, a conformação dos ácidos húmicos dependerá do pH do meio. O grau de enovelamento da molécula aumenta em pH ácido dada a protonação dos sítios hidrofílicos de sua superfície 'externa', ficando a face hidrofóbica afastada do solvente e internalizada na estrutura enovelada. A molécula possui uma estrutura complexa e que depende dos processos metabólicos e ambientais, mas seus grupos funcionais mais comuns podem ser observados na FIGURA 1. 2:

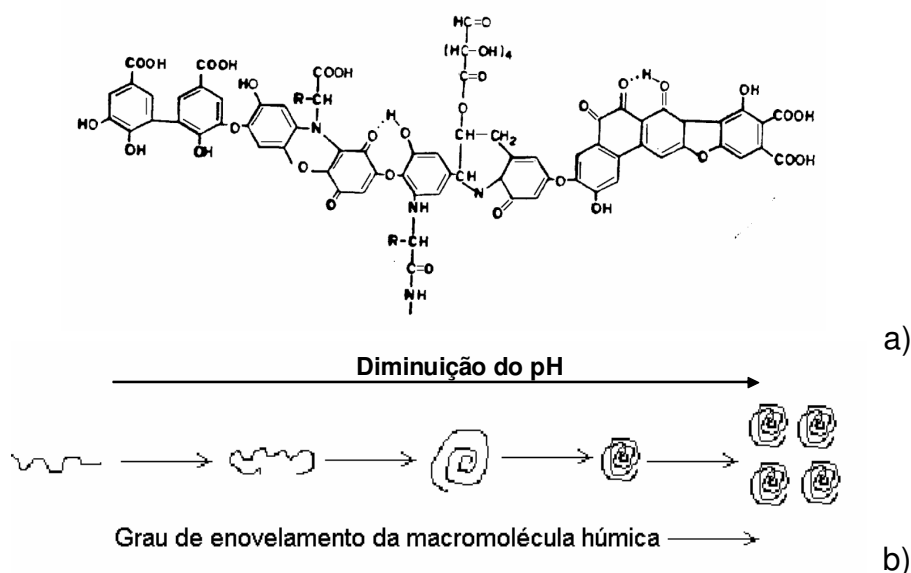


FIGURA 1. 2: a) Estrutura do AH proposta por Stevenson b) Grau de enovelamento de substância húmica e influência do pH [55].

A adsorção pode ser feita por grupos carbonílicos ou carboxílicos presentes nos ácidos húmicos. Os sítios fenólicos e carboxílicos são determinados por técnicas de titulação e determinação de acidez fenólica e carboxílica [33, 57]. Os grupos fenólicos, aumentam a sensibilidade dos eletrodos de pasta de carbono eletrodos para íon Cu^{2+} [57].

Estudos realizados por STACKHOUSE e BENSON [59] avaliaram a interação de ácidos húmicos com íons Cr^{3+} e Cr^{6+} , na presença de CrCl_3 ou lignosulfonato de Cr^{6+} . Os ácidos húmicos interagem melhor com íons Cr^{3+} que com os íons Cr^{6+} complexado com lignina sulfonada, sendo que a biodisponibilidade deste íon metálico não chega a ser afetada com a presença de ácidos húmicos. Isso se deve ao fato da forma preferencial em águas naturais dos íons Cr^{3+} livres ser $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ e dos íons Cr^{6+} livres ser CrO_4^{2-} e desta maneira o Cr^{3+} é complexado pelos grupos hidroxílicos e carboxílicos enquanto a espécie de íons Cr^{6+} não é deslocada da sua complexação na forma de lignosulfonato e também não tem afinidade, quando livre, em solução, aos ácidos húmicos.

1.6 - Lignina

A lignina é um polímero natural formado por ligações do tipo éter e carbono-carbono de unidades fenil propânicas, conforme apresentado na Figura 1.3:

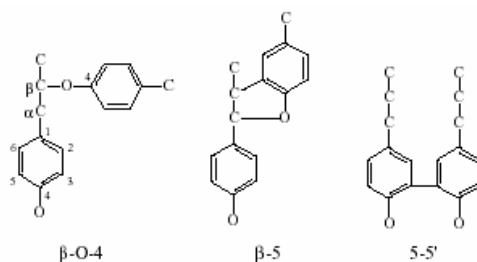


FIGURA 1. 3: Unidades Fenil propânicas da lignina e as ligações possíveis [60].

As principais unidades aromáticas são as p-hidroxifenila, guaiacila e siringila. A copolimerização natural que gera a estrutura do polímero de lignina ligado como elemento de sustentação em caules folhas e raízes das plantas é aleatória e, além disso, apresenta estrutura reticulada. Estas características contribuem para que o material não seja solúvel ou solvatável por água e por isso são realizadas reações de sulfonação e carboximetilação com o intuito de tornar fácil esta solvatação, sendo estas as principais modificações [61].

A interação de ligninas, ácidos tanínicos, ácidos fúlvicos e ácidos húmicos com íons metálicos em águas naturais é bem conhecida [5, 32, 56, 59, 36, 57]. Os efluentes da indústria de papel e celulose também possuem quantidades razoáveis de lignina que “competem” com sítios de quelação dos íons metálicos na matéria orgânica já dissolvida nas águas naturais. Alguns autores apontaram o uso de métodos polarográficos para determinar íons metálicos lábeis usando a interação destas macromoléculas com os íons [67]. As estruturas aromáticas da macromolécula de lignina possuem afinidade com íons metálicos, permitindo a concentração dos mesmos em superfícies de eletrodos de pasta de carbono e eletrodos poliméricos.

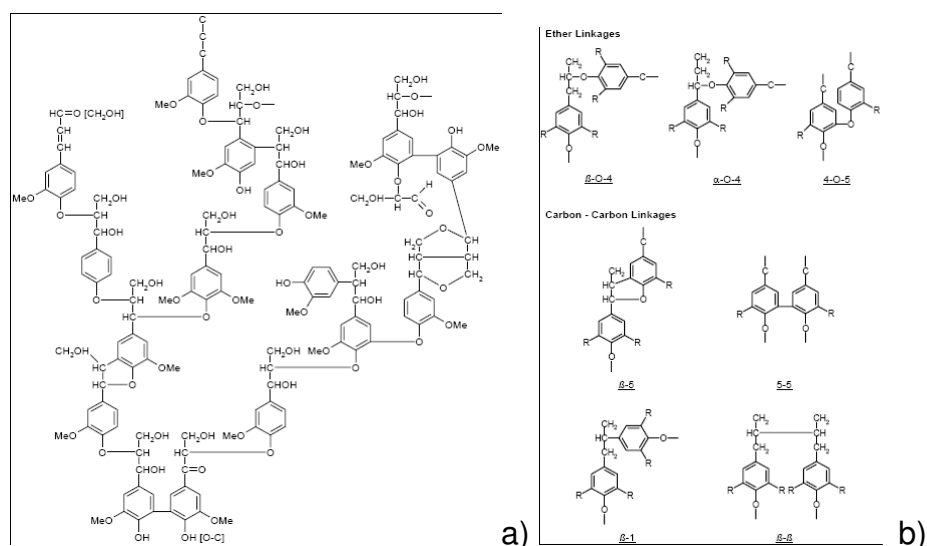


FIGURA 1. 4: a) Estrutura da lignina de madeiras leves, como o pinus [62] b) Ligações éter e ligações Carbono-Carbono [63].

1.6.1 - Lignina Sulfonada

Os sais de lignosulfonato de ferro-cromo são utilizados em soluções de prevenção a corrosão em tubulações de poços de petróleo e redução da viscosidade para o bombeamento do óleo [64]. A quebra das ligações éter em meio ácido e geração de carbocátions eletrofílicos consiste na etapa de delignificação da polpa de madeira, na produção de celulose. A reação com bissulfito de sódio gera o lignosulfonato. O sítio de clivagem, conforme a FIGURA 1.5, é o sítio de carbono α de um co-mônômero fenil-propânico.

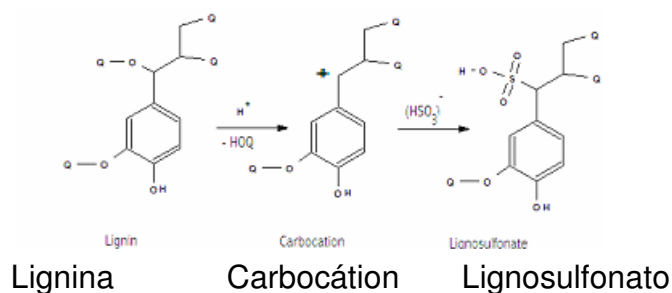


FIGURA 1. 5: Etapas da Reação de Sulfonação da lignina, onde Q representa os diversos co-monômeros da estrutura.

A versatilidade dos lignosulfonatos quanto às aplicações em eletroquímica incluem as suas propriedades surfactantes, funcionando como aditivos para depósitos de óxidos de Pb em anodos de baterias chumbo-ácido. O seu uso é no controle a granulometria dos depósitos, diminuindo o tamanho de grãos em virtude da diminuição da tensão superficial na interface. Além disso, o crescimento do depósito torna-se mais poroso, sendo por isso classificado como agente de expansão [65].

A eletrooxidação do lignosulfonato em carbono vítreo foi estudada por MILCZAREK [66]. Tal processo de oxidação apresenta pares redox característicos em 0,22 e 0,44 V (vs Ag/AgCl em 0,1 mol L⁻¹ H₂SO₄). A principal unidade eletroativa dos lignosulfonatos são os grupos fenilpropânicos substituídos (C₉). Durante a polarização anódica, os anéis fenílicos de guaiacilas e siringilas são substituídos, resultando em o-quinonas. As o-quinonas geradas possuem potenciais redox reversíveis e cujo valor de potencial formal dependerá dos substituintes presentes. O grupo sulfônico tem o menor efeito sobre o potencial formal, por estar separado do anel fenílico por um carbono sp³. Grupos metoxilados influenciariam o potencial formal dos grupos quinônicos formados, tornando os valores de potencial menores.

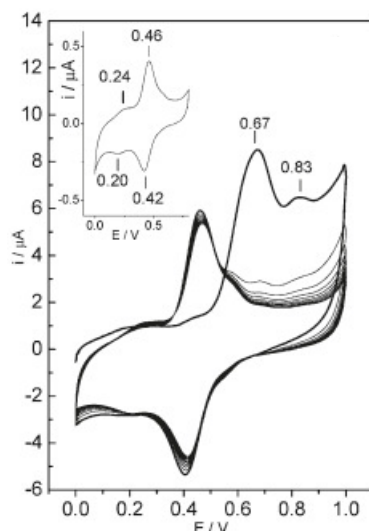


FIGURA 1. 6: Voltamograma cíclico da adsorção de lignosulfonato em carbono vítreo ativado em solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ contendo $0,25 \text{ mg cm}^{-3}$. Velocidade de varredura: 100 mVs^{-1} . Em destaque: Após a síntese, transferido para uma solução pura de $0,1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ e velocidade de varredura de 10 mVs^{-1} [66].

ZUMAN [67] estudou a hidrólise alcalina da lignina, usando polarografia de pulso com eletrodo gotejante de mercúrio, em uma faixa de potencial entre $-1,0$ e $-1,8 \text{ V vs. ECS}$, altura de pulso de 50 mV , com 1 s de tempo de renovação de gota, altura de 56 cm e solução de KCl de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Os picos característicos estão a $-1,30 \text{ V vs. ECS}$ (hidrogenação das ligações $\text{C}=\text{C}$ de carbonilas insaturadas da estrutura da lignina, como *trans*-cinamaldeído) e $-1,60 \text{ V vs. ECS}$ (redução do benzaldeído proveniente de siringilas e isovanilinas presentes na molécula).

O lignosulfonato também pode atuar como co-mônômero em diversos processos de polimerização com polímeros condutores, por exemplo, seja por catálise homogênea [68], enzimática [69] ou eletrooxidação [70].

A FIGURA 1. 7, apresenta os picos da hidrólise alcalina da lignina estudados por ZUMAN [67].

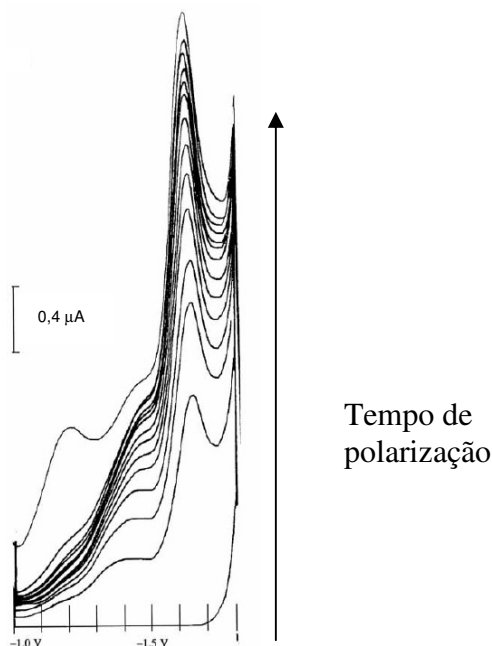


FIGURA 1. 7: Medida de polarografia de pulso diferencial de clivagem alcalina para 0,5 g de lignina em 15 mL de suspensão, tampão fosfato pH = 10,6. Tempos de polarização: 0,4; 2,2; 4,0; 6,3; 8,0; 11,0; 15,0; 20; 24; 32; 50; 65 minutos e 22 horas faixa de potencial -1,0 a -1,8 V vs. ECS [67].

1.7 - Polímeros de Anilina

1.7.1 – Propriedades dos Polímeros Condutores

Os polímeros condutores possuem a propriedade de conduzir eletricidade devido à existência de ligações conjugadas, a alternância entre ligações duplas e simples, em sua estrutura. Estas ligações permitem, dependendo da extensão da conjugação, o aparecimento de propriedades como condutividade elétrica, eletroluminescência e eletrocromismo, que possuem aplicações em dispositivos como diodos, baterias recarregáveis e sensores químicos [71-74].

Para o uso desses materiais nos dispositivos mencionados, intensa pesquisa é realizada quanto a solubilidade destes polímeros e o grau de organização dos depósitos e filmes, tendo em vista que a natureza conjugada da configuração da cadeia polimérica torna o material infusível. Desta forma, a processabilidade destes materiais pelos métodos convencionais da indústria de

polímeros é difícil, pois as altas temperaturas degradam-no devido à proximidade do valor da temperatura de transição vítrea da temperatura de degradação do material.

Por isso são estudados aditivos plastificantes e alterações em grupos funcionais que permitam a redução da temperatura de transição vítrea e permitam a solubilidade em diferentes solventes orgânicos, em especial para os polímeros aromáticos [75-84].

A hiperpolarização eletrônica consiste na formação dos pares de cargas formadoras do éxciton devido à extensão da deslocalização eletrônica dos orbitais moleculares de sistemas conjugados. Um éxciton molecular, ou éxciton de Mott corresponde ao éxciton apresentado na FIGURA 1. 8 e a sua formação está relacionada com distorções da cadeia molecular. Os éxcitons geram portadores de carga desde que sua energia seja transformada em energia térmica de vibração da rede cristalina. A condução de um éxciton em um cristal ocorre sobre a influência de um campo elétrico onde migra de molécula a molécula por saltos até colidir com alguma molécula de baixo nível energético ou recombinar-se, formando um portador de carga [76-78].

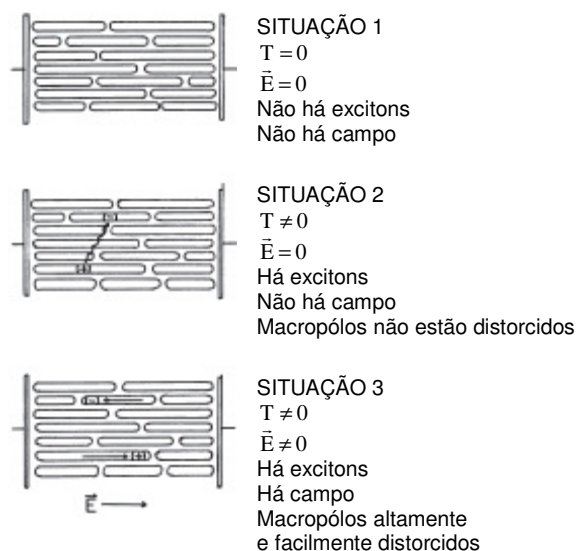


FIGURA 1. 8: Formação e condução de éxcitons por saltos [77].

Em uma rede tridimensional é possível que um éxciton migre até 700 Å. As distâncias intermoleculares alcançadas por um éxciton em um salto são de cerca de 8,5 Å e isso demonstra a importância da cristalinidade e outras propriedades físico-químicas para diminuir as distâncias entre moléculas e aumentar a condutividade em sistemas conjugados [71, 74, 78].

Quando às distâncias intermoleculares são suficientemente pequenas, é possível o tunelamento, ou seja, a transferência quântica adiabática dos elétrons e por isso a barreira de potencial intermolecular tende a zero. Quando isso ocorre, o processo de salto é substituído pelo mecanismo de portadores previsto pela teoria das bandas [74].

Outras formas de transferência são pela formação de complexos Doador-Receptor, onde a carga é transferida de uma molécula para outra, sendo que, em alguns casos, formam-se pares iônicos. Quanto maior o número de elétrons p desemparelhados, maior a condutividade das moléculas. O número de elétrons atuantes pode ser calculado pela soma de elétrons p e elétrons desemparelhados, divide-se esse número pelo volume molecular e deste modo estima-se, comparando a outras moléculas, qual possuirá maior condutividade elétrica e menor energia de ativação para um maior número de transições π - π^* e n - π^* [74, 78].

1.7.2 Síntese de Polianilina

A anilina é uma molécula de benzeno com um grupo funcional amina. Quando exposta à luz e ao ar, a anilina é oxidada. A polimerização deste monômero é feita por mecanismo de formação radical $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2^+]^{\bullet}$ (nitrênio), cujo elétron desemparelhado entra em equilíbrio de ressonância e haja a combinação dos orbitais π da hibridização sp^2 dos átomos de carbono com os orbital p do átomo de nitrogênio. A combinação destas duas formas ressonantes gera um dímero e a reação de propagação.

Uma etapa de desprotonação ocorre a cada adição da forma ressonante do radical na forma de benzeno imina com elétron concentrado no carbono de posição 'para'. A terminação ocorre quando um oligômero com uma benzenoamina em uma ponta e um radical $[\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2^+]^{\bullet}$ em outra ponta do mesmo oligômero se combina com outro oligômero semelhante que tenha em uma ponta a forma ressonante deste radical com o elétron concentrado no carbono de posição 'para' [71, 74]. A FIGURA 1. 9 apresenta a estrutura geral da Polianilina (PAni).

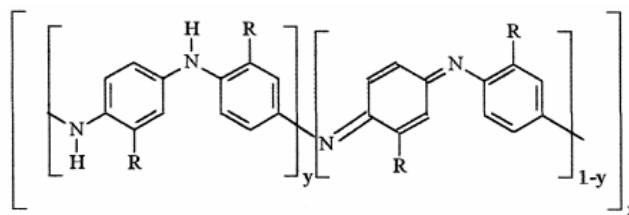


FIGURA 1. 9: Estrutura genérica de Polianilina [74].

O controle das condições de síntese leva a formação de diferentes estados de oxidação:

Leucoesmeraldina → Protoesmeraldina → Esmeraldina → Nigranilina → Pernigranilina
 (amarelo) (verde claro) (verde) (azul) (violeta)

A forma esmeraldina é a forma onde, em média, 42% dos nitrogênios estão protonados. A forma pernigranila é a forma totalmente oxidada (desprotonada) e corresponde ao intermediário da síntese de esmeraldina. Os estados de oxidação da Polianilina em estruturas semelhantes aos octâmeros da FIGURA 1. 10.

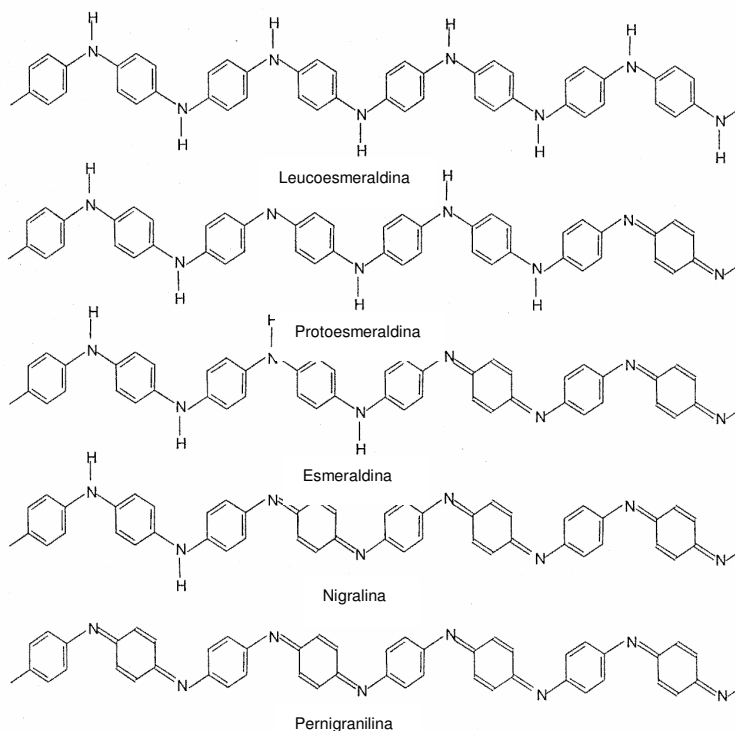


FIGURA 1. 10: Estados de Oxidação da Polianilina [74].

Há diversos processos de síntese da polianilina (PAni). Entre os mais conhecidos estão o processo químico tradicional, o processo eletroquímico (de potencial fixo ou variável), a síntese interfacial e reações em microemulsões. Todos

têm suas vantagens e limitações, quanto ao controle do tamanho de cadeia (síntese química, em microemulsão, interfacial e eletroquímica), crescimento em direção preferencial (síntese eletroquímica), solubilidade do produto final, parâmetros para alterar a condutividade final, entre outras características para diversos usos, entre os quais, o preparo de sensores eletroquímicos [70, 79].

Há vários sistemas bifásicos em emulsões, microemulsões, dispersões e emulsão inversa. Podem ser classificados como sínteses interfaciais, apesar das sínteses interfaciais poderem envolver mais de duas fases. A FIGURA 1. 11 apresenta um esquema de como ocorre a síntese interfacial. No caso apresentado, o dopante utilizado é o poliestireno sulfonado [80].

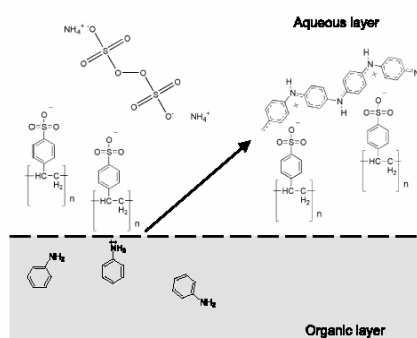


FIGURA 1. 11: Esquema exemplificando a síntese interfacial PANi [80].

As sínteses em *templates* também possuem aplicações interessantes, já que o substrato em que haverá aplicação, como poros e membranas, permitem um alto ordenamento unidirecional e um aumento de condutividade, principalmente no caso de poros. A FIGURA 1. 12 apresenta o mecanismo de síntese química, tendo como catalisador homogêneo o persulfato de amônio.

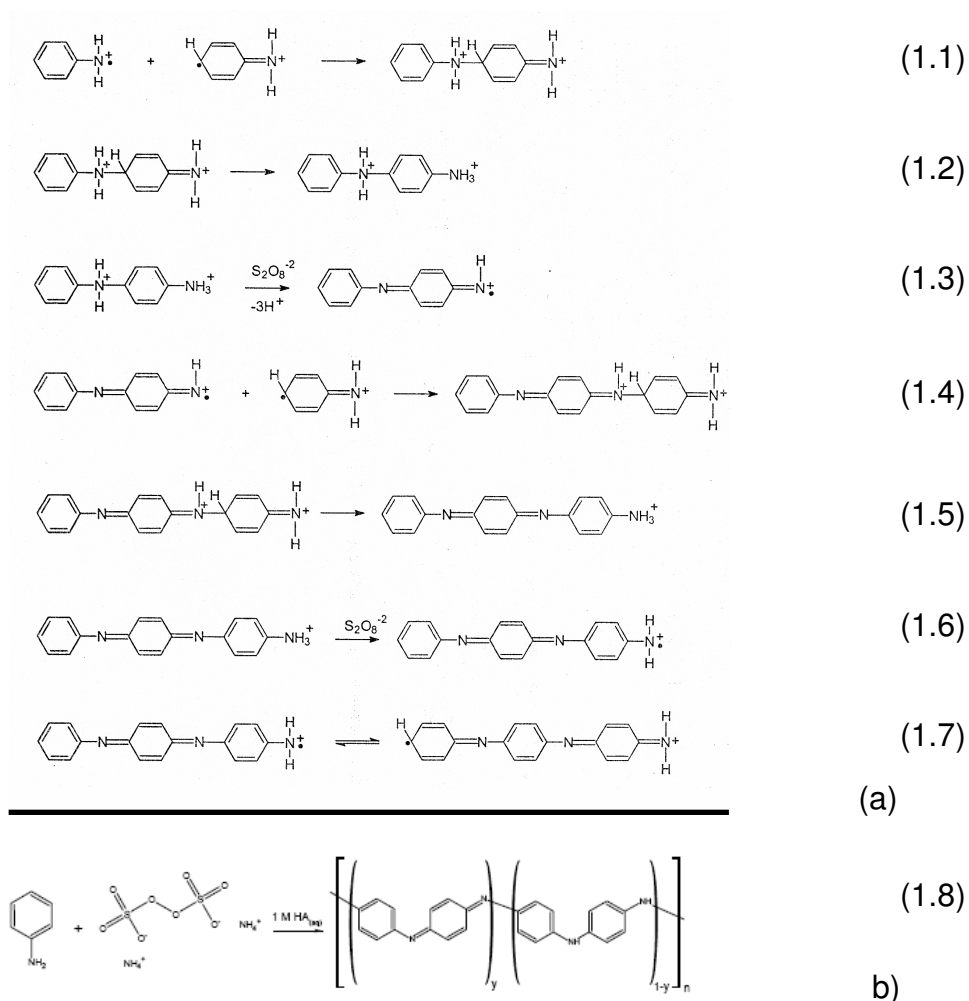


FIGURA 1. 12: a) Síntese Química com $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ e b) reação global [74].

Odian [81] apresenta um mecanismo básico da síntese oxidativa, por ataque eletrofílico do íon nitrênio, que corresponde à síntese de PANi apresentada anteriormente na FIGURA 1. 12:

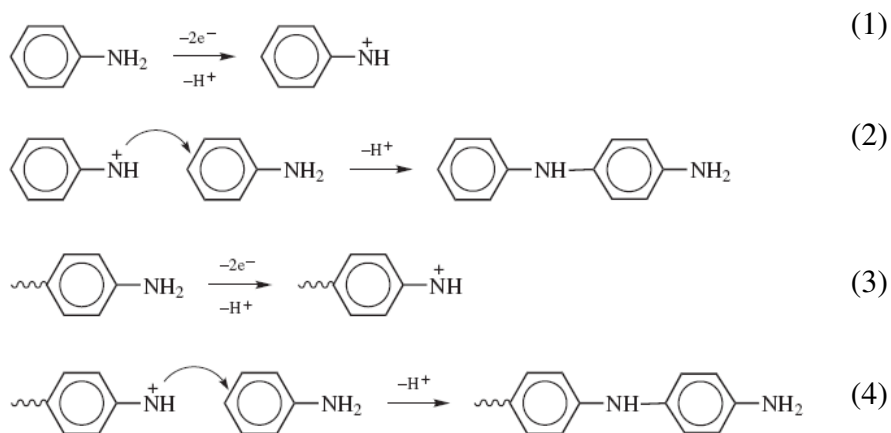


FIGURA 1. 13: Etapas de mecanismo geral de polimerização da PANi [81].

O mecanismo geral de uma síntese eletroquímica pode ser explicado conforme as etapas apresentadas na reação 1.9 até reação 1.12. Observou-se que o conceito é baseado no acoplamento de radicais $[RH_2^+] \cdot$ e formação de dímeros.

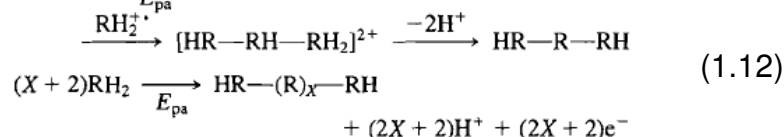
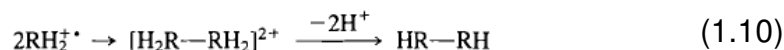


FIGURA 1. 14: Mecanismo de Síntese Eletroquímica [74].

A forma ressonante do anilínio corresponde, no caso da reação 1.9, ao substituir RH_2 por $\phi-NH_2$ (sendo ϕ o anel benzênico da anilina), ao equilíbrio apresentado na FIGURA 1. 15.

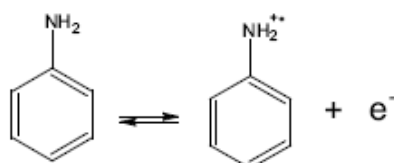


FIGURA 1. 15: Equilíbrio de formação de Anilínio [74].

Sendo tal mecanismo reversível com o pH da solução e a presença de agentes oxidantes/redutores ou a aplicação de potenciais de oxidação/redução. Os reagentes da reação 1.1 e o produto da reação 1.9 possuem ainda um equilíbrio de ressonância o qual influencia na formação dos dímeros de anilínio:

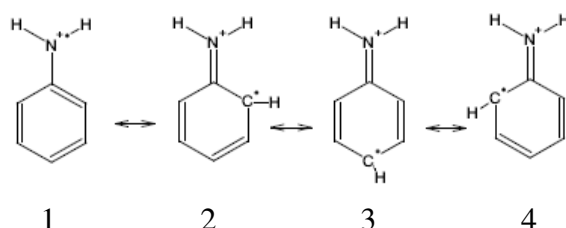


FIGURA 1. 16: Ressonância de carbocátions de anilínio[74].

Este seria o equilíbrio de ressonância do produto do primeiro passo do mecanismo apresentado na FIGURA 1. 16, o qual é dependente do pH da solução, sendo o carbocátion radical altamente reativo, atacando rapidamente os outros monômeros, havendo a formação dos dímeros, e, enquanto houver excesso de anilina no meio, a reação entre dois carbocátions terá seu rendimento minimizado não afetando significativamente o rendimento global, apresentado na reação 1.12.

O crescimento de cadeias poliméricas é favorecido nas condições de acidez entre $0 < \text{pH} < 2$, de razão oxidante : monômero otimizada e baixas concentrações dos reagentes. Em pH menor que zero, há a formação de benzindina devido a ligações cauda-cauda de duas moléculas do híbrido de ressonância número 3 (da esquerda para a direita na FIGURA 1. 16), sendo a benzidina formada em temperaturas altas e, por isso, uma maneira de evitar tal formação está na redução da temperatura. Além disso, a reação de polimerização é exotérmica, sendo necessária a redução de temperatura para produzir polímeros de alto peso molecular.

A razão oxidante : monômero deve ser sempre menor que 1 em virtude desta reação paralela da benzidina e a manutenção do pH dentro da faixa ideal, pois o sal de esmeraldina resultante em meios onde há maior concentração de oxidante que monômero degrada e apresenta um produto oxidado além do estado de oxidação do sal polimérico. O uso de baixas concentrações de reagentes garante que os carbocátions estarão preferencialmente na forma de anilínio.

Na área de eletrodos há um interesse pela funcionalização de superfícies ou a mistura de matérias por meio de blendas ou compósitos, alterando sinergicamente propriedades mecânicas, elétricas e químicas [82]. A FIGURA 1. 17 apresenta a possibilidade de depósito em materiais gráfiticos como nanotubos de carbono (CNT). Desta forma é possível a síntese eletroquímica ou mesmo a síntese química recobrimo partículas contendo grafenos e polienos.

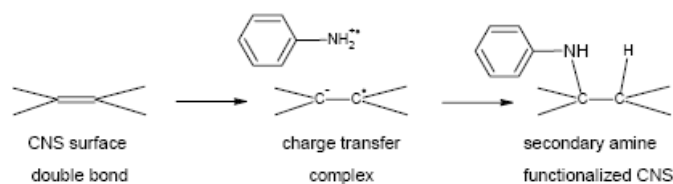


FIGURA 1. 17: Depósito e funcionalização de Nanotubos de carbono [82]. Espera-se o mesmo processo em superfícies de pós de grafite.

A interação de substâncias húmicas com polímeros condutores já foi investigada pelos pesquisadores da Embrapa CNPDIA, indicando a interação de Poli-orto-etoxi-anilina (POEA) com ácidos húmicos através da interação dos prótons deste último com grupos carboxílicos do primeiro [72] e para a detecção simultânea de ácidos húmicos e íons cobre [73], onde os pesquisadores observaram mudanças na superfície com a interação do polímero poli-orto-di-etoxi-toluidina (PEDOT) com a dopagem dos íons cobre e dos ácidos húmicos e ácidos orgânicos sulfonados o que poderia ser extensível às ligninas sulfonadas. Outros sensores que utilizam sistemas de medidas em corrente alternada são sensores para ácido limonênico [83] e sensores de grafite impresso sobre filmes de polímeros condutores [84].

Sínteses químicas de PAni dopada por polímeros sulfonados já foram realizadas por outros grupos desde 1993. Tais estudos já foram realizados entre 1993 e 2002 [85], com novo registro de patentes em 2005 [86] e evoluíram desde as primeiras sínteses químicas [87] e seguidas de sínteses voltamétricas e sínteses interfaciais [70].

A estrutura do polímero crescida com o uso da lignina sulfonada, como substrato, o produto é provavelmente semelhante a FIGURA 1. 18, conforme proposto por NABID [70], que realizou uma síntese de PAni na presença de poliestireno sulfonado (resina Dowex 50W-X8) e H_2SO_4 ($1,0 < pH < 5,0$).

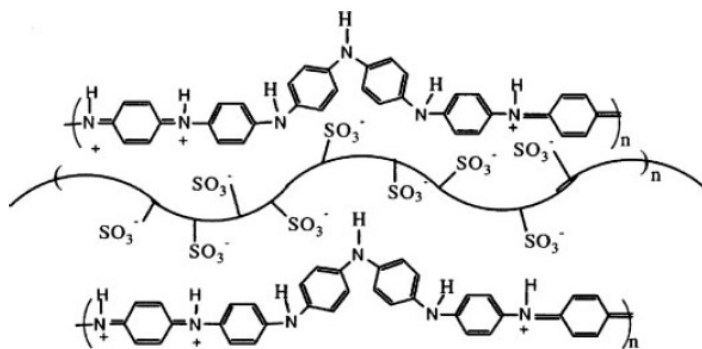


FIGURA 1. 18: PAni dopada com poliestireno sulfonado [70].

HIGUCHI et alli. [88] fizeram a copolimerização de grupos porfirínicos por síntese química, o que aumenta a condutividade e a sensibilidade por metais em traço. No caso de sínteses em catálise homogênea de PAni dopadas com ácido lignossulfônico, VISWANATHAN [89] registrou em 2005 uma patente sobre a influência de íons de metais de transição em tal processo, constatando uma cinética menor para tal dopagem quando o oxidante possui íons metálicos destes elementos,

principalmente Fe^{2+} . Outro registro, do mesmo autor, apresenta a síntese de PANi dopada com ácido lignossulfônico na presença de grafite [89].

Os sais de CuCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, são usados como catalisadores da síntese do polímero o qual poderia apresentar concentração residual destes materiais influenciando na detecção destes íons metálicos em solução. Por isso a escolha, no caso da síntese de PANi com ácido Lignossulfônico (ALigS) pelo persulfato de amônio. As sínteses químicas interfaciais de PANi seguem rota apresentada na FIGURA 1. 19 [90].

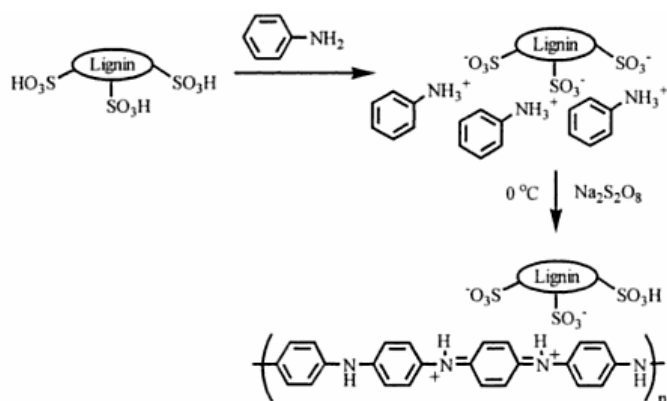


FIGURA 1. 19: Síntese de PANi com ALigS como substrato [90].

Para a síntese voltamétrica, durante a varredura anódica, o poliânion representado pela lignina sulfonada (LigS), que pode ter origem ou na dissociação sal de lignossulfonato de sódio ou na desprotonação de ácido lignossulfônico, interage nucleofilicamente com os centros imínicos, dopando o polímero com os grupos $-\text{SO}_3^-$. O ciclo de redução protona e estabiliza o polímero formado, preparando a superfície dopada com LigS para um novo crescimento de Polianilina. O crescimento voltamétrico, quando realizado sem poliânions presentes é bidimensional e com a formação de novas cadeias poliméricas suportadas pelas camadas anteriores conforme trabalhos já citados [89, 90].

Há outras propriedades interessantes das chamadas Ligno-PANi, entre as quais a capacidade de redução electrocatalítica de íons cromo e de outros metais, apresentados na referência [90].

Durante a síntese oxidativa da PANi, é possível que o íon anilínio (nitrênio) interaja com o poliânion (grupo SO_3^{2-}), havendo uma enxertia do polímero ou a dopagem secundária proposta BERRY e VISWANATHAN [90].

A interação de íons Cu^{2+} e Cr^{6+} com a PANi ou com a LigS estudada por outros grupos favorece a escolha deste sistema de compósito PANi- H_2SO_4 + LigS. Nestes trabalhos foram avaliados a interação de cromo com LigS e estudaram a interação de cromo com PANi. A interação de LigS e AHT com Cu^{2+} foi bem estudada e já exposta nesta seção [57, 59].

O envelhecimento de polímeros pode ocorrer por mecanismos intrínsecos e extrínsecos de degradação. O mecanismo intrínseco ocorre tanto na presença quanto na ausência de ar atmosférico e consistem na reticulação via aminas terciárias existentes na estrutura da macromolécula, devido à quebra das duplas ligações.

O processo extrínseco é concomitante e consiste na incorporação de oxigênio ao polímero sintetizado, na forma de grupos carbonílicos tendo por consequência a cisão da cadeia. Outra forma de degradação está na perda de dopantes e geração de fenazina [74, 82], o que geralmente ocorre associado aos fenômenos de reticulação e oxidação. Há um grande número de métodos para estabilizar a polianilina, como a incorporação de aditivos durante a síntese ou o processamento que sejam antioxidantes, protetores a radiação UV, ou ainda o uso de dopantes menos móveis pela rede polimérica.

1.7.3 Processo de Dopagem da Polianilina

A dopagem em polímeros conjugados lineares consiste no processo de difusão de ânions pela rede polimérica e a adsorção com ligação química ou dessorção por remover ou adicionar cargas. Para exemplificar, durante a síntese de polímeros condutores do tipo polienos são gerados defeitos com spin nulo os quais são atribuídos a radicais das reações de oxidação/redução, chamados sólitons. Na estrutura do polímero são gerados os sólitons com carga, sendo estes os responsáveis pelo aumento de condutividade [71, 74, 78, 91].

O modelo de sólitons para polímeros conjugados lineares não é um modelo adequado para ser aplicado na explicação dos processos de formação de portadores de carga em polímeros conjugados aromáticos. Isto se deve pelo fato da adição ou remoção eletrônica influenciar na cristalinidade do polímero, já que os anéis aromáticos se convertem desta forma de uma forma benzenóide para uma quinóide (remoção de elétrons).

O fenômeno de condutividade intrínseca em polímeros conjugados aromáticos consiste em um acoplamento elétron-fónon, por está relacionado com a alteração de vibração da estrutura e com a variação da densidade eletrônica. O nome deste portador de carga em sistemas poliméricos aromáticos é pólaron. A forma quinóide tem uma energia de formação menor e uma afinidade eletrônica maior que a benzenóide.

O comportamento das transições eletrônicas pode ser estimado pelos espectros de UV-Vis do polímero disperso nestes solventes orgânicos. Para materiais que apresentam $\lambda = 343$ nm (3,61 eV) tem-se um pico característico da leucoesmeraldina. A base esmeraldina apresenta dois picos: $\lambda = 330$ nm (3,75 eV) e $\lambda = 637$ nm (1,94 eV). A pernigranilina apresenta 3 picos: $\lambda = 283$ nm (3,75 eV), $\lambda = 327$ nm (3,79 eV), $\lambda = 530$ nm (2,3 eV) [91].

A base esmeraldina apresenta absorbâncias no UV-VIS da ordem de 330 nm devido a transição benzenóide $\pi-\pi^*$ e a 635 nm uma absorção de éxciton quinóide, sendo que esta desaparece quando o polímero é dopado (polímero disperso em NMP). As absorbâncias no UV-VIS referentes à formação de pólaron e bipólaron encontram-se, respectivamente a 865 e 420 nm as transições de pólarons ocorrem em regiões do visível por serem menos energéticas que as de bipólarons (polímero disperso em NMP) [74, 81, 92-94]. Polarons e Bipolarons são portadores de carga, os quais são explicados a seguir.

Na oxidação da cadeia polimérica, a remoção de um elétron leva a diminuição da energia de ionização por um valor de energia o qual, deve ser superior a energia de distorção elástica da cadeia. O processo de localização da carga, em virtude da alteração na configuração da cadeia, é favorecido, gerando um pólaron. O acoplamento elétron-fónon originado da distorção da cadeia é a formação de um defeito duplo do tipo cátion radical de spin $\frac{1}{2}$. O par de defeitos localiza-se em torno do nível de Fermi, sendo o estado energético fundamental ocupado por um elétron. Quando a dopagem destes polímeros aumenta, há um alargamento da banda de condução, estando esta semipreenchida ao final do processo [71, 74, 95]. O processo de ionização ocorre quando a energia de distorção elástica para a molécula no estado fundamental é superada pela energia de ionização.

Os bipólarons são formados quando há a remoção de um segundo elétron, gerando um par de cargas positivas, uma distorção forte do retículo e a formação de duas bandas, as quais estão vazias o que faz com que o nível Fermi

fique próximo do valor de máximo da banda de valência [74, 78]. MACDIARMID classifica três tipos de dopagem aplicáveis aos polímeros condutores: a) dopagem redox, b) dopagem não-redox; c) por radiação [91].

O primeiro tipo de dopagem é aquela onde os elétrons π do sistema conjugado passam por oxidação/redução química ou eletroquímica e o número de elétrons do sistema é alterado. Este tipo de dopagem altera a densidade de estrutura eletrônica e pode também alterar a estrutura da macromolécula afetando sua cristalinidade. A oxidação do polímero leva a um sistema hiperpolarizado de carga positiva e o balanço de eletroneutralidade é obtido pela interação com o ânion da substância dopante. Esta dopagem é conhecida como dopagem do tipo p. A dopagem do tipo n consiste na redução e hiperpolarização de carga negativa e o balanço de eletroneutralidade obtido com o uso de íons Li^+ , sendo estes usados em polímeros condutores para baterias de íons lítio, supercapacitores entre outros [96].

O segundo tipo de dopagem consiste em protonação por adição de ácidos protônicos ao meio na presença de base esmeraldina, ocorrendo a reação entre os átomos de nitrogênio imínicos, sem alteração eletrônica na macromolécula, gerando, porém, portadores de carga positiva, ou pólarons, sem a alteração do estado de oxidação. Este mecanismo é observado em Polianilina e seus derivados. Os ácidos inorgânicos (HCl , H_2SO_4) foram os primeiros a serem utilizados. Nos últimos anos, foram usados os ácidos orgânicos como os ácidos Canfossulfônico e Toluenossulfônico [97].

O terceiro tipo de dopagem é baseado na interação da radiação com o polímero conjugado, sem a incorporação de contra-íons. O que ocorre é que a energia radiante usada na dopagem é maior que a banda proibida do sistema, promovendo os elétrons. Caso o polímero seja irradiado e mantido sobre um potencial elétrico, forma-se elétrons e buracos distribuídos pelo sistema polimérico de tal forma que é possível uma dopagem por “via seca”, ou seja, sem a necessidade de soluções. A FIGURA 1. 20 corresponde ao mecanismo geral de protonação da polianilina.

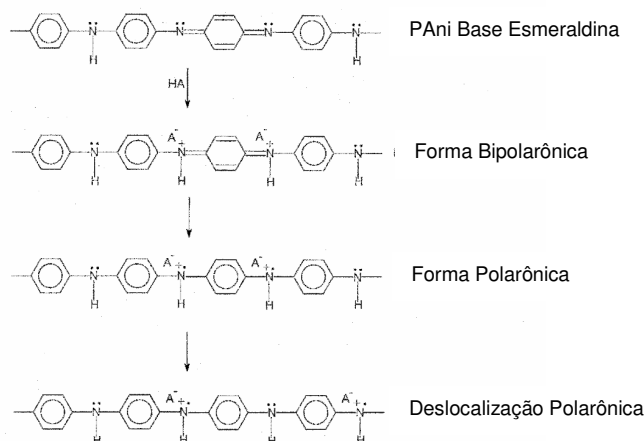


FIGURA 1. 20: Dopagem da polianilina por protonação ácida e formação da banda polarônica [74, 95].

A dopagem do polímero influenciará sua estrutura e conseqüentemente na condutividade. Há três efeitos de dopante na estrutura de dopagem, dependendo se o dopante é inorgânico, orgânico ou um poliácido que são, respectivamente autodopagem, fenômeno Donnan e dopagem secundária. MATTOSO [91] apresenta uma revisão sobre as propriedades da polianilina, estudo sobre a influência da dopagem e estrutura conformacional na condutividade com o uso de diferentes dopantes. A autodopagem pode ser representada pela síntese em solução concentrada de ácido sulfúrico, onde o HSO_3^- interage com o nitrogênio benzênico do polímero, compensando carga positiva, na condição de contra-íon, tornando baixa a mobilidade do próton quanto a difusão deste para fora da cadeia polimérica. Isso aumenta a estabilidade do polímero também em meios neutros e básicos.

O fenômeno Donnan (efeito Gibbs-Donnan) consiste no desenvolvimento de uma barreira de potencial cátion-seletiva para a difusão, como uma membrana íon seletiva separando fases com concentrações diferentes de um mesmo sal. Este potencial se desenvolve pelo acúmulo de cargas positivas em um lado e cargas negativas de outro.

O campo elétrico gerado move as cargas positivas no sentido dos ânions, até que a corrente de difusão direta e reversa se igualem nos dois lados da membrana. O potencial de Donnan positivo corresponde a PAni dopada com ácido inorgânico, em que a adição de sal com ânion comum ao dopante neutraliza o potencial, permitindo a difusão de prótons e a dopagem em meios ácidos, em $\text{pH}=5$, já que as cargas positivas da PAni dopada são neutralizadas, aumentando a condutividade. O potencial de Donnan negativo é exatamente o caso da dopagem

com poliácido, em que o polímero possui dopagem até pH = 8,5, devido aos prótons associados ao poliácido. A adição de sal neutraliza o potencial de Donnan, permitindo a desdopagem e a redução da condutividade [91].

Para dopantes de ácidos orgânicos, como o ácido canfossulfônico (CSA), em solvente apropriado, há o estiramento da cadeia polimérica, reduzindo o enovelamento e aumentando a condutividade unidirecional, pelo aumento da cristalinidade [91]. Este efeito é conhecido como dopagem secundária, pois aumenta a condutividade por um efeito na morfologia. Abaixo, a estrutura molecular do CSA.

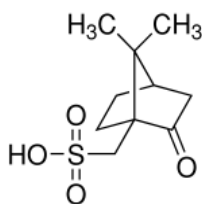


FIGURA 1. 21: Estrutura do ácido D-1,10 Canfossulfônico (CSA) [74, 91]

O tamanho dos dopantes influencia no espaço intercadeia e na fase cristalina, tanto na sua fase de cristalização quanto no volume do retículo, que por conseqüência influenciará no volume da fase amorfa e do polímero em si [98, 99]. Quanto ao efeito de dopantes na condutividade de polímeros condutores, devido ao seu maior ou menor tamanho apresentarem maior ou menor mobilidade, pode-se avaliar o estado de oxidação da lacuna das bandas π - π^* dos polímeros conjugados pela transmitância do espectro do UV-VIS.

Quanto maior o tamanho do polímero conjugado, maior é o deslocamento no sentido do espectro visível para os comprimentos de onda observado, o que é útil para a comparação do efeito de diferentes dopantes nas mesmas condições de síntese. Além disso, a curva apresenta uma distribuição mais larga com o aumento do deslocamento do comprimento de onda observado, bem como o comprimento do complexo conjugado [74].

Pela análise do espectro eletrônico é possível também definir a morfologia comparativa das amostras sintetizadas. A observação de uma onda longa no espectro, até comprimentos de onda da ordem de 800 nm, implica em amostras altamente condutivas e um estiramento do enovelamento do polímero em solventes como N-metil-pirrolidona (NMP) ou m-cresol que se opõe ao espectro apresentado

em clorofórmio para as mesmas amostras, que denota uma estrutura enovelada e de menor condutividade.

Tanto para a síntese química quanto eletroquímica há um mesmo voltamograma característico para o processo de dopagem da PANi. Neste voltamograma característico há dois pares de processo redox. O primeiro par (P1/P1') corresponde ao estados esmeraldina-leucoesmeraldina. O segundo par corresponde aos picos da conversão pernigranilina-esmeraldina é representada por P2/P2'. Este mecanismo, citado por MATTOSO [91], foi proposto por MACDIARMID.

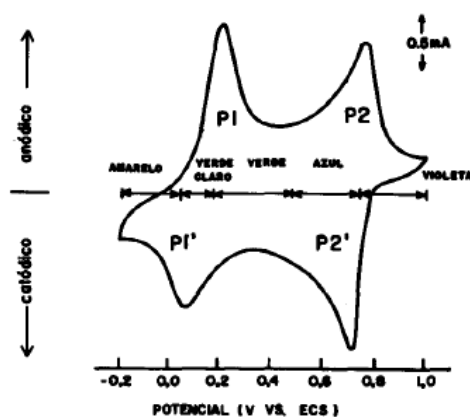


FIGURA 1. 22: Voltamograma característico da polianilina [91].

Alguns aspectos interessantes dos voltamogramas de polianilina é quanto à degradação do polímero. Caso o polímero estudado apresente algum grau de degradação, aparecerá entre os pares redox um pico adicional característico de tal situação. A outra questão reside na faixa de ciclagem, pois entre -0,2 e 0,6 V vs. ECS a reversibilidade semelhante à Figura 1.20 é observada. Entretanto, para faixas entre -0,2 a 1,0 V vs. ECS, o aumento de ciclos apresenta a degradação irreversível, produzindo para-benzoquinona como o produto principal da hidrólise com a formação de um estado de oxidação (quinóide). Os potenciais redox são menores em soluções mais ácidas até pH = 4,0, diminuindo o efeito de degradação, para baixas temperaturas.

A escolha dos parâmetros da detecção de íons cromo com a polianilina baseou-se em pesquisa bibliográfica de eletrodos já existentes e trabalhos com outros materiais [85, 100, 101].

1.8 - Sensores Químicos, Bioquímicos e Eletroquímicos

1.8.1 Definição de Sensores Químicos, Bioquímicos e Eletroquímicos

A definição de sensores baseia-se geralmente na capacidade de um dispositivo em converter um sinal que reflita o estado químico de um sistema para um sinal elétrico que pode ser tratado matematicamente e armazenado por meio de processadores, controladores e banco de dados [102].

Sensor é o elemento responsável pela captação do sinal que será transduzido, no respectivo transdutor, de forma mecânica, elétrica, térmica, química, radiante ou magnética para a forma elétrica ou pneumática. A forma de conversão depende de seu emprego em registradores, atuadores e controladores. De acordo com a ANSI (*American National Standards Institute*), eletrodo é o elemento primário de uma cadeia de medidas que converte uma variável de entrada em um sinal de saída que possa ser manipulável por equipamentos de registro e controle [102, 103].

Independentemente do primeiro sinal ser ou analógico pneumático (como é o caso de sistemas para controle de fluxo), ou sinais freqüenciais ópticos, ou analógicos elétricos (tensão e/ou corrente), a transdução final os converterá em sinal elétrico para processamento da informação na forma analógica (tensão ou corrente) ou digital (binário). A transdução pode ser definida por centenas de efeitos. Entretanto, há seis classes para os efeitos mais importantes: efeitos mecânicos, térmicos, elétricos, magnéticos, radiantes e químicos. Há casos em que o sinal não é transduzido, mas sim modificado, ou seja, o sinal é transformado dentro de sua classe original, onde nesta última saída poderá então ser transduzido. A TABELA 1.4 apresenta os efeitos físicos e químicos mais usados na transdução de sinal.

TABELA 1. 4: Efeitos físicos e químicos com uso sensorial e de transdução

Mecânico	Comprimento, Área, Volume, todas as grandezas derivativas no tempo (e.g. velocidade linear/angular), fluxo mássico, força, torque, pressão, comprimento e intensidade de onda acústica
Térmico	Temperatura, calor específico, entropia, fluxo de calor, estado da matéria
Elétrico	Tensão (Potencial), carga, corrente, resistência, indutância, capacitância, constante, campo elétrico, freqüência, momento dipolar
Magnético	Intensidade de campo, densidade de fluxo, momento magnético, permeabilidade
Radiante	Intensidade, fasor, comprimento de onda, polarização, reflectância, transmitância, índice de refração
Químico	Composição, concentração, taxa de reação, pH, potencial de redução/oxidação

1.8.2 - Físico-Química da Detecção

As propriedades físico-químicas de moléculas, íons e das superfícies de sensores de efeito químico e bioquímico estão relacionados com a capacidade de detecção dos sensores. Por exemplo, os sensores bioquímicos do odor têm por arquitetura a estrutura de membranas com proteínas receptoras incorporadas. A capacidade sensorial também está relacionada com a área e o número de sítios disponíveis para a detecção [103,104].

Sensores químicos e bioquímicos podem ser classificados de acordo com as propriedades usadas na detecção molecular, tais como condutâncias, potenciais, capacitâncias, calores transferidos/liberados, constantes ópticas e gravimétricas-sensitivas (e.g. microbalança de cristal de quartzo que são acoplados aos aparelhos de espectroscopia de ondas acústicas superficiais - SAWS).

As propriedades físicas e físico-químicas são a chave para a compreensão das interações moleculares básicas no sensoriamento químico. O maior desafio na área de sensores químicos é a conexão entre o ambiente macroscópico dos sentidos humanos e do controle de processos e o ambiente das estruturas moleculares e bioquímicas que agem na escala nanométrica.

A classificação para estes sensores de efeito químico baseado na físico-química de interação superficial é a seguinte:

a- Sensores de Equilíbrio Termodinâmico: Baseados no potencial químico de analitos gasosos e os passos mecanísticos importantes são a fisissorção, quimissorção, reações dos defeitos superficiais e de bulk;

b- Sensores Cinéticos: Baseados na cinética de conversão de analitos gasosos na superfície de sensores catalíticos e eletrocatalíticos;

c- Sensores de reação Irreversível: Sensores cuja etapa de reação direta possui uma variação de energia livre tão negativa que não há como ser regenerado dentro do mesmo meio. Exemplo, sistema chave-fechadura de antígeno (analito) e anticorpo (substância sensitiva) [96].

1.8.3 - Controle de Processos e Aplicação de Sensores

A aplicação fundamental de um sensor é a transformação da propriedade monitorada em informação para o sistema de controle de um processo industrial ou análise laboratorial. A estrutura interna de um sistema sensorial, ou seja, a classificação de acordo com a estratégia de tomada de amostras, é organizada em três grandes grupos: sistemas *in-line*, sistemas *on-line*, sistemas *off-line*. Os sistemas *in-line*, ou *in-situ*, são sistemas representados na indústria pelos transmissores.

Os sensores ditos clássicos são em linhas gerais sistemas sensoriais de organização *in-line* (medidores de pressão, temperatura e vazão, por exemplo).

Sistemas sensoriais *on-line* extrativos são aqueles destinados ao acompanhamento de processos de transformação química. Uma amostra é extraída da corrente de processo em um ponto ou ainda um volume é pré-tratado e transportado para um aparelho de medida automaticamente [108-110].

Enquanto os sistemas *in-line* e *on-line* trabalham automaticamente e integrados ao processo como um todo, os sistemas *off-line* correspondem exatamente às análises laboratoriais onde de uma maneira geral amostras são extraídas, transportadas e analisadas manualmente (o último passo pode ter apoio de aparelhos de análise química instrumental com dosadores automáticos).

Um exemplo é a análise de águas para caldeiraria e prevenção à corrosão das utilidades geradoras de vapor em usinas de açúcar e álcool do Brasil [5]. Em muitos casos, mesmo com o uso de sistemas *in-line* e/ou *on-line* na planta que possam auxiliar no controle do processo, o uso de sistemas *off-line* se justifica por permitir o uso de instrumentação mais sofisticada.

No monitoramento ambiental o uso destes aparelhos sofisticados é restrito, pois uma vez que a amostra deve vir etiquetada e registrada no tempo e ponto de tomada, a confiabilidade pode ficar comprometida se não houver o correto manuseio para amostras que apresentam alguma cinética de degradação ou possam alcançar algum equilíbrio físico-químico [109].

1.8.4 - Sensores Ambientais

Muitas técnicas de análise ambiental para a especiação de íons metálicos são baseadas em dois grupos principais que são as espectrofotométricas e as técnicas eletroanalíticas, a saber, fluorescência / quimiluminescência ou técnicas de redissolução anódica, redissolução por pulso diferencial ou por onda quadrada [110].

A fluorescência é usada em geral para ânions halogenados e cátions. Já a quimiluminescência é usada para a determinação de concentração total de um íon metálico de interesse (ou mais de um) após um pré-tratamento de filtração, decomposição da matéria orgânica por UV (pode-se acoplar sensores de CO₂ para determinação de carbono total – DOC), homogenização e mistura com solução tampão apropriada [111].

As técnicas eletroanalíticas têm procedimentos semelhantes, mas no lugar da mistura reacional da quimiluminescência, usa-se uma solução contendo ligantes como EDTA, 8-hidroxihidroquinolina, entre outros. A determinação é realizada por técnicas potenciométricas, polarográficas ou amperométricas, estando associadas a resinas catiônicas para pré-concentração e também a técnicas como GF-AAS [112].

Os sistemas sensoriais *on-line* estão muitas vezes embarcados e possuem um grau de sofisticação razoável e o processamento de múltiplas informações – no caso de redes sensoriais (*sensor arrays*), visando mapeamentos temporais e espaciais de tais compostos, como o exemplo da FIGURA 1. 23 [113].

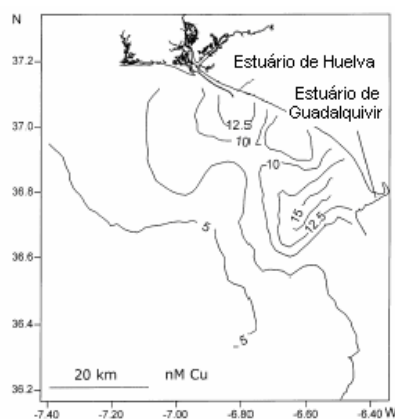


FIGURA 1. 23: Exemplo de mapeamento *on-line*, tendo por técnica analítica a Voltametria de Redissolução Catódica Adsorptiva de Onda Quadrada – SWACSV (*Square Wave Adsorptive Cathodic Stripping Voltammetry*) [113].

Outros sistemas sensoriais são as bóias ou sistemas estacionários costeiros e oceanográficos, adotados por laboratórios de estudos do mar, programados para tomar amostras de tempos em tempos com uma quantidade de reagente pré-determinada. Há estudos que comparam as técnicas voltamétricas e quimiluminescentes. Detalhes no trabalho de JONG sobre análise de regiões costeiras [114]. Há ainda a possibilidade do uso de potenciostatos portáteis e células planares de três eletrodos de filmes finos ou grafite descartáveis [115-117] para uso de Voltametria de Redissolução Anódica de Onda Quadrada SWASV, como apresentado na FIGURA 1. 24 [115].

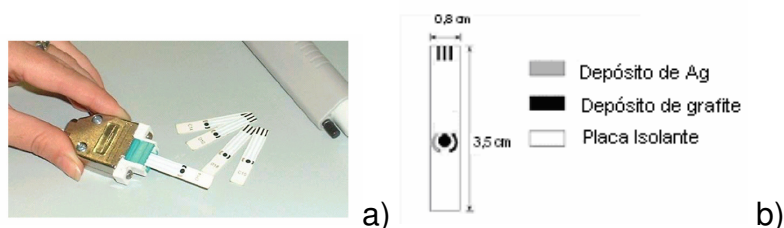


FIGURA 1. 24: a) Célula eletroquímica b) O sistema consiste em uma placa na configuração de três eletrodos (3mm de diâmetro para o eletrodo de trabalho) [115].

O eletrodo planar pode ser usado como “*drop-on-sensor*”, sendo necessárias apenas 50 μL de amostra para a análise. Os autores sugerem [115] o uso de solução concentração de 10mM de HCl nas análises para estabilização do eletrodo de Ag. Tais eletrodos são conhecidos pelo nome de *Screen Printed Carbon Electrodes* (SPCE) [118-121]. O limite de detecção está em torno do valor de $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A espessura destes filmes é de cerca de 20,0 μm para a camada de grafite e 5 a 8 μm para a camada de prata.

1.8.5 - Eletrodos de Pasta de Carbono e de Filmes Ultrafinos

Os eletrodos de pasta de carbono foram desenvolvidos praticamente logo após o desenvolvimento da polarografia por Heyrovský [122]. Em 1958, Adams e seu grupo de pesquisadores começou a estudar este material e os mecanismos químicos e eletroquímicos envolvidos em seu uso. O objetivo inicial era substituir o eletrodo gotejante de mercúrio por um eletrodo gotejante de pasta de carbono para evitar os possíveis problemas de dissolução de Hg^0 na varredura de sentido anódico. Observaram então que o eletrodo também respondia a determinação de ânions e

espécies orgânicas no sentido catódico de varredura [123]. O eletrodo funciona como um arranjo de microeletrodos que estão ligados por um agente aglutinante sólido (resinas) ou líquido (óleos orgânicos polares ou apolares hidrofóbicos). O contato entre estas partículas no caso de aglutinantes líquidos se dá no processo de montagem e compressão da pasta. A superfície do grafite tem carga eletrostática negativa no ar e é naturalmente hidrofóbica [122].

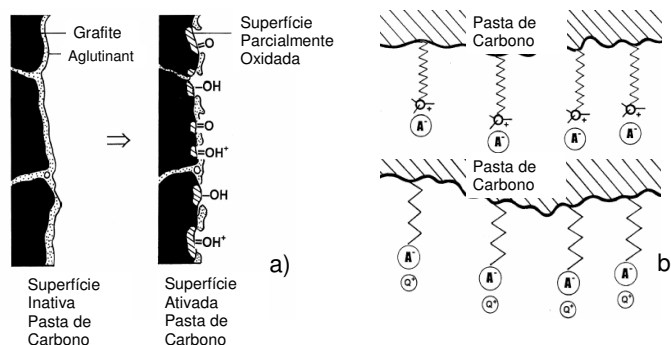


FIGURA 1. 25: a) Ativação da Superfície da Pasta de carbono por oxidação, com a formação de grupos carbonila e hidroxila b) Modificadores químicos catiônicos e aniônicos [122].

Para íons metálicos, há muitos eletrodos de Pasta de Carbono já estudados com diversas modificações. Estes eletrodos e respectivos trabalhos e suas respostas características estão resumidos na TABELA 1. 5.

TABELA 1. 5: Limite de Detecção (LD) para eletrodos de pasta de carbono para íons Cu^{2+} encontrados nas Referências [96-100]

Referência	LD
Ref. 96	$\text{LD} = 1,1 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
Ref. 97	$\text{LD} = 3 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
Ref. 98	$\text{LD} = 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ ^a
Ref. 99	Faixa Linear: de 10^{-7} e $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$
Ref. 100	$\text{LD} = 1,57 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, após 2 min de pré-concentração, podendo chegar a $7,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ após 20 min de pré-concentração.

Observações: ^a Tempo de Resposta: 5 s; pH entre 4 e 7.

Diversos são os modificadores utilizados: catalisadores, porfirinas, argila, zeólitas, enzimas, macromoléculas, polímeros naturais, polímeros condutores, entre outros. Estes materiais são utilizados para aumentar o sinal detectado pela adsorção do íon / analito de interesse por pré-concentração por disponibilizar sítios com excesso de energia livre maior ou disponibilizar sítios mais seletivos à espécie

analisada. Detalhes podem ser conferidos nas referências [124-129]. Outras referências, com eletrodos amperométricos e potenciométricos para a detecção de Cu^{2+} e íons Cr^{6+} , estão na TABELA 1. 6 [130-138].

TABELA 1. 6: Limite de Detecção para eletrodos potenciométricos para a detecção de detecção de Cu^{2+} e íons Cr^{6+} [130-138]

Referência	LD	Íons	Tipo de Eletrodo
130	$\sim 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Cu^{2+}	Potenciométricos
131	$\sim 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$	Cu^{2+}	Potenciométricos
132	$< 1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1b}$	Cu^{2+}	Potenciométricos
133	$6,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	Cr^{6+}	Potenciométricos
134	$6,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Cr^{6+}	Potenciométricos
135	$8,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$	Cr^{6+}	Potenciométricos
60	$< 10^{-8} \text{ mol L}^{-1 c}$	Cu^{2+}	Amperométricos
107	$\sim 2 \cdot 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	Cu^{2+}	Amperométricos
136	$\sim 8 \cdot 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$	Cu^{2+}	Amperométricos
137	LD= $47,9 \mu \text{ mol L}^{-1 d}$ LD= $36,6 \mu \text{ mol L}^{-1 e}$ LD= $23,9 \mu \text{ mol L}^{-1 f}$ LD= $26,7 \mu \text{ mol L}^{-1 g}$ LD= $22,1 \mu \text{ mol L}^{-1 h}$ LD= $13,9 \mu \text{ mol L}^{-1 i}$ LD= $9,72 \mu \text{ mol L}^{-1 j}$	Cr^{6+}	Amperométricos
138	Até $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$	Cr^{6+}	Amperométricos

^b pH: 2,0 a 8,0; ^c 10 min acumulação; ^d na presença de SO_4 , ^e na presença de HCO_3 , ^f na presença de NO_2 , ^g na presença de NO_3 , ^h na presença de Cl^- , ⁱ na presença de I^- , ^j na presença de SCN^- .

As pastas de carbono quimicamente modificados para uso em eletrodos de íons Cu^{2+} podem ser divididas de acordo com a técnica utilizada em eletrodos amperométricos e eletrodos potenciométricos.

O primeiro grupo pode ser utilizado com técnicas como a de Voltametria de Onda Quadrada [125], Voltametria de Redissolução Anódica [60, 128, 129] apresentam limites de detecção que vão de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$, dependendo dos parâmetros de tempo de acúmulo e altura de pulso, por exemplo. No grupo de técnicas potenciométricas [129, 130] os LD variam de $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ a $10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e isto se deve à sensibilidade da técnica empregada, da natureza do material sensorial, entre outros fatores.

Alguns autores fazem uso de eletrodos amperométricos [126, 127]. Há também eletrodos potenciométricos [123, 124, 125]. Eletrodos de membranas poliméricas também são usados na detecção de íons Cu^{2+} [130-132] e íons Cr^{6+} [133-135]. Os LD para estes sensores amperométricos dependerão da interação dos materiais modificadores e varia de $\sim 10^{-6}$ mol L^{-1} para íons Cu^{2+} e de faixa de LD entre 10^{-8} - 10^{-7} mol L^{-1} para os íons Cr^{3+} .

No caso dos íons cromo, na maior parte das soluções de análise, quando o pH está entre 3 e 6 a espécie iônica cromo dominante na solução estará a forma de cromatos e dicromatos [123, 136].

Há também trabalhos de eletrodos automontados com pirrolidona para íons Cr^{3+} e Cr^{6+} [127] e que também servem para Cu^{2+} . Verifica-se que é grande a possibilidade de técnicas, metodologias de preparo dos eletrodos e de análise.

Eletrodos de pasta de carbono modificados com ácidos húmicos chegam a um limite de detecção de $1 \cdot 10^{-8}$ mol L^{-1} [57] por técnica de Voltametria de Pulso Diferencial.

Há eletrodos dentre os que foram tabelados acima que, para a determinação de íons cromo, baseiam-se nas técnicas de voltametria de Redissolução Anódica e redissolução Anódica com passo de Adsorção. Como exemplos para a detecção de Cr^{6+} e Cr^{3+} tem-se eletrodos com uso de Voltametria de Redissolução Anódica e complexante pirocatecol [43] e a detecção de Cr^{6+} por Voltametria de Redissolução Anódica Adsorção, tendo entre os passos de mecanismo um passo eletroquímico [125].

Há ainda o uso de eletrodos com polímeros condutores para determinações de íons metálicos por voltametria de onda quadrada [122]. Além dos métodos de síntese eletroquímica e formação de compósitos, um dos métodos aplicados para a construção de eletrodos poliméricos é o de automontagem *layer-by-layer* (LbL) [128-130]. Primeiro o material poliânion é depositado na superfície do substrato pela imersão em um tempo suficientemente longo para que se obtenha um recobrimento de até 95% da superfície.

Em seguida é mergulhado e lavado em água ultra-pura e seco com um jato tangencial de N_2 superseco. Mergulha-se este primeiro filme em uma solução com material policátion para alternar a camada. O material é submetido outra vez a lavagem e secagem [139, 140]. Repete-se o processo até alcançar a espessura desejada (10 nm a $1\mu\text{m}$).

Filmes finos de Polianilina e Poli-orto-etoxianilina podem ser usados como material sensível a íons metálicos [141]. Um exemplo de auto-montagem é dado na FIGURA 1. 26 em que (1). representa uma solução de poliânion; (2). corresponde à lavagem para o preparo de uma nova camada mergulhando; (3). que é a solução de policação; (4). é uma nova lavagem para o preparo de nova bicamada. Tal procedimento exige equipamentos e ambientes específicos [142].

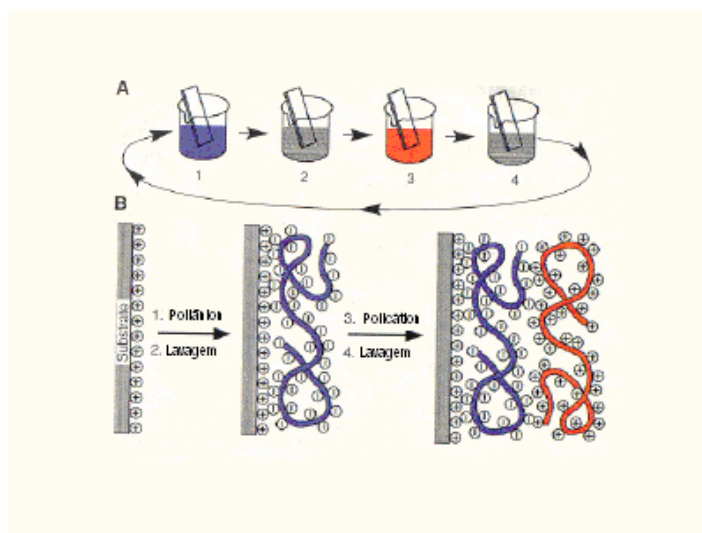


FIGURA 1. 26: Eletrodos preparados por processo Automontagem [142].

1.8.6 - Eletrodos para íons de filmes de PANi

Os eletrodos feitos com Polianilina para íons metálicos geralmente são feitos com reações de copolimerização com monômeros sulfonados (PANIS) [143] que são poliânions, ou monômeros metilados, como a poli-orto-metoxi-anilina (POMA), que se comportam como policações [142].

Os policações geralmente são depositados em camadas alternadas com poliânions com o intuito de tornar os sítios superficiais sensíveis aos íons metálicos e a resposta amplificada pela presença de polímeros condutores.

A formação de complexos de íon Cu^{2+} com polianilina foi estudada por Hirao e colaboradores [88] e apontam a um aumento da sensibilidade do sistema. Esta amplificação pode ser atribuída aos seguintes mecanismos: adsorptivo [134] ou eletrocatalítico [144, 145].

O mecanismo eletrocatalítico corresponde ao mecanismo de transferência eletrônica do polímero condutor para o complexo metálico favorecido pela aplicação de uma corrente de redução ao filme de polímero, reduzindo os

complexos metálicos como os de íons Cr^{6+} . Outro mecanismo possível é a oxidação do filme, com a incorporação de ânions dopantes.

1.8.7 - Eletrodos de PANi para íons $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$

Conforme citado no item anterior, há dois mecanismos para a detecção de íons metálicos: ou o mecanismo eletrocatalítico, ou adsortivo. Há trabalhos realizados com a deposição de polímeros condutores em carbono vítreo que apontam para a possibilidade de crescimento de filmes poliméricos e a redução de Cr^{6+} [126, 141, 145].

Podem ocorrer processos de degradação por hidrólise em decorrência dos íons metálicos funcionarem como catalisadores oxidativos, destacando-se os compostos de cromo. Isto é de se esperar, pois estes metais são usados em processos síntese de nitrobenzeno a partir de benzeno e ácido nítrico, para a obtenção de anilina e em síntese química de polianilina [146].

O melhor uso para estes materiais seria como um eletrocatalisador polarizado catodicamente, protonando a superfície para haver a adsorção dos ânions complexos de íons cromo, com um sinal proporcional à redução de Cr^{3+} .

O principal problema está em encontrar um polímero, em filme eletrodepositado ou por LbL ou ainda o polímero misturado com o compósito, que tenha uma resposta dentro da faixa linear de 10^{-8} a 10^{-6} mol L^{-1} , dependendo das aplicações. Os limites de detecção (LD) encontrados para eletrodos poliméricos de íons cobre e íons cromo estão representados na TABELA 1. 7.

TABELA 1. 7: Filmes de PANi usados em eletrodos de íons Cr^{6+} e faixas ou limites de detecção[147, 148].

Referência	LD
147	0,49 $\mu\text{g}/\text{L}$ ($\approx 10^{-7}$ mol L^{-1})
148	10^{-7} mol L^{-1}

Para íons Cr^{6+} , dentro do limite de detecção desejado, há poucos eletrodos já investigados, com o uso de polímeros condutores para a detecção destes íons.

1.8.8 - Eletrodos de Pasta de Carbono para íons Cu^{2+}

Há várias outras opções de materiais poliméricos usados em pastas de carbono modificadas, inclusive polímeros condutores. A TABELA 1. 8 apresenta alguns dos Limites de Detecção encontrados na literatura.

TABELA 1. 8: Eletrodos de Pasta de Carbono usados em sensores de íons Cu^{2+} e faixas ou limites de detecção [149-151].

Referência	LD
149	$5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$
150	$4,0 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$
151	$4,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$

Os eletrodos da TABELA 1. 8 são potenciométricos. Há ainda um fato importante a considerar que é a faixa de solubilidade dos íons Cu^{2+} e a faixa de pH que se deseja investigar. Os valores de pH de interesse para águas naturais estão entre $4,5 < \text{pH} < 5,0$ (água mineral e água de chuva) e $6,0 < \text{pH} < 8,0$ (corpos d'água). Desta forma, é preciso estudos que estejam em valores de pH coerentes com a existência física destes íons. A FIGURA 1. 27 corresponde ao diagrama de Pourbaix para o cobre.

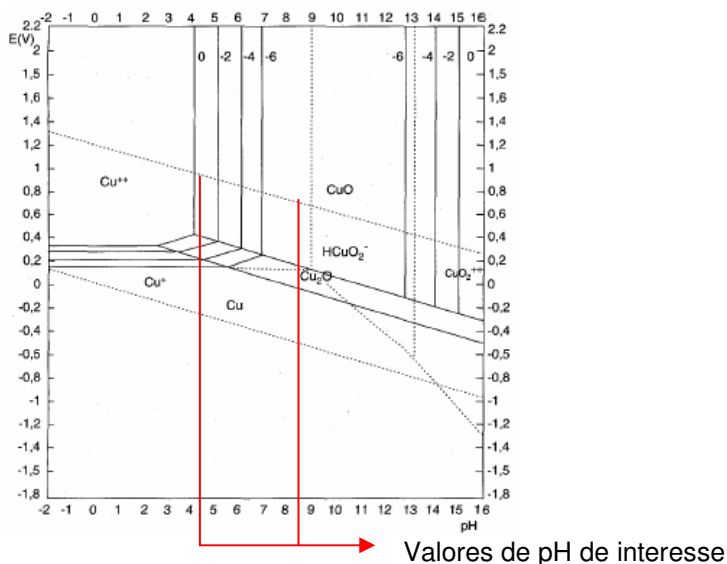


FIGURA 1. 27: Diagrama de Pourbaix para o cobre [9].

1.8.9 - Eletrodos de Pasta de Carbono para íons Cr^{3+} / Cr^{6+}

Os íons Cr^{3+} são detectados em $\text{pH} > 7$. Para íons Cr^{6+} a faixa de pH em que estes são detectáveis é de $3 < \text{pH} < 6$. Há ainda o fato de que os íons Cr^{3+} e Cr^{6+} estarem, geralmente, na forma de cromatos e dicromatos. A FIGURA 1. 28 representa o diagrama de Pourbaix para o cromo [152].

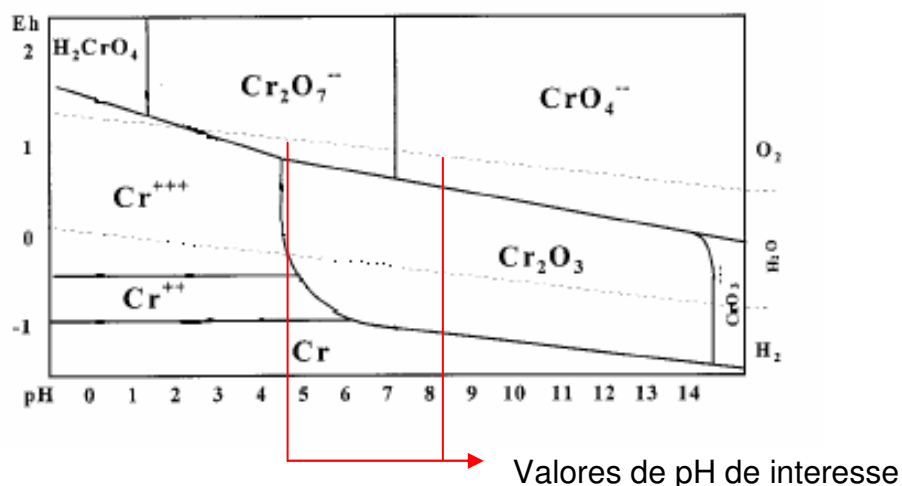


FIGURA 1. 28: Diagrama de Pourbaix para o cromo [152].

Observa-se que, pelo diagrama da FIGURA 1.27, o cobre está predominantemente na forma de Cu^{2+} (que existe a partir de $\text{pH} < 9$), os íons Cr^{3+} e Cr^{6+} estão na forma de cromatos e dicromatos. O CrO_3^{3-} só existe em meios extremamente alcalinos. O pH escolhido para estudar os íons foi o $\text{pH}=4,5$, por ser o mais comuns em águas naturais, como água da chuva e água mineral.

Os polímeros condutores já são intensamente estudados para a eletrorremediação de efluentes que contenham Cr^{6+} [134, 141, 147]. Para pastas de carbonos e compósitos grafite/PAni utiliza-se ou grafite ou negro de fumo. O primeiro tem um diâmetro médio entre $0,5 \mu\text{m}$ a $3 \mu\text{m}$ e o último são partículas muito finas entre 20nm a 40nm de diâmetro médio [141].

1.9- Técnicas Eletroquímicas

As técnicas voltamétricas mais comuns para a detecção de íons metálicos em traços são: a polarografia, a voltametria de pulso diferencial, a voltametria de redissolução anódica e a voltametria de onda quadrada. Tais técnicas são classificadas como voltametrias de potencial controlado e baixa amplitude. A TABELA 1. 9 descreve as características dos métodos de voltametria cíclica (VC), voltametria de pulso diferencial (VPD) e voltametria de redissolução anódica (ASV).

TABELA 1. 9: Técnicas Eletroquímicas a serem utilizadas^k

Técnicas	Perturbação Potenciodinâmica	Objetivos
Voltametria Cíclica (CV)		Avaliação da reversibilidade dos eletrodos propostos com os íons metálicos e determinação de parâmetros para as técnicas de Pulso diferencial e Redissolução Anódica.
Voltametria de Pulso Diferencial (PDV)		Pulso periódico de potencial ou em uma varredura linear ou em degrau. O incremento de corrente por pulso é registrado como função linear da varredura. Aumenta-se consideravelmente o sinal e a resolução entre picos de analitos distintos, permitindo limites de detecção de até 10^{-8} mol L ⁻¹ (medidas polarográficas)
Voltametria de Redissolução Anódica (ASV)		Polarização catódica durante a deposição do metal e então é polarizado anodicamente. Devido à fase de concentração (deposição), tem-se limites de detecção da ordem de 10^{-9} mol L ⁻¹ (medidas polarográficas).

^k Notação Polarográfica no eixo do Potencial E

A voltametria de pulso diferencial (VPD) permite isolar a resposta faradaica e com isso determinar correntes de pico proporcionais à concentração do analito. Isto se deve ao fato de a contribuição capacitiva ser constante ao passo que a aplicação do pulso de onda quadrada causa um incremento na corrente faradaica, aumentando a relação sinal/ruído.

A medida consiste na aplicação de um pulso de onda quadrada no potencial ΔE_s com período T para a eliminação de ruídos provenientes de fonte de corrente e um pulso adicional ΔE_p , com uma largura programável e menor que o pulso, referente à medida de corrente, tomada em pontos no início e no fim da

aplicação do pulso. Para medidas de concentração esta técnica é bastante simples e vantajosa, já que resulta em um sinal limpo e bem definido.

1.10- Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial tem por objetivo, com um número pequeno de experimentos, avaliar o maior número de características possível da resposta multivariada de um sistema em estudo [153]. Consiste em uma técnica para avaliação do efeito de muitas variáveis independentes sobre a resposta de um sistema com um mínimo de experimentos e que demonstre a significância estatística destas variáveis.

Os experimentos são escolhidos de acordo com valores extremos, conhecidos como níveis. Entre dois níveis de um mesmo plano, pode haver uma diferença positiva ou negativa, indicando que uma determinada variável favorece ou dificulta a obtenção da resposta. Esta diferença entre efeitos é conhecida por contraste.

1.11- Cálculo dos Efeitos

Aplica-se uma análise multivariada, em que há uma análise simultânea das variáveis mais significativas do sistema estudado. Cada variável pode ainda ter relações de interdependência e tais relações são importantes para a compreensão do sistema e desenvolvimento de um modelo.

O cálculo dos efeitos, que é o cálculo final para análise dos experimentos de um planejamento fatorial, é baseado nas médias de valores de da variável dependente, no caso deste trabalho, corrente de pico (I_p) e os desvios padrão ponderado, s .

O sinal dos efeitos é obtido pela combinação por multiplicação entre as respectivas variáveis codificadas. Por exemplo, para as variáveis codificadas 1, 2 e 3 de valores 1, 1 e -1, multiplicando $1 \cdot 2$, o sinal da variável codificada do efeito 12 será 1. Para $1 \cdot 2 \cdot 3$, terá para 123 valor -1.

O efeito entre as variáveis é dado por um cálculo matricial, onde as médias dos valores de corrente de pico (I_p) para os experimentos planejados são combinadas com a matriz dos fatores codificados. A codificação consiste na

diferença entre o limite superior (ou inferior) para o fator (variável) a ser avaliado e a média aritmética deste fator dividido por metade do módulo desta diferença. Assim:

$$\pm 1 = \frac{x - \bar{x}}{|\Delta x|/2} \quad (\text{Eq. 1.13. 1})$$

As médias das respostas dos experimentos para cada experimento e a média global pode ser representada por um vetor Y:

$$\mathbf{Y} = \begin{bmatrix} Y_{\text{GLOBAL}} \\ Y_1 \\ Y_2 \\ \vdots \\ Y_n \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 1.13. 2})$$

Os efeitos podem ser considerados como combinação linear das médias dos níveis. Desta forma, a média global é uma média aritmética das médias. Já a média dos efeitos corresponde à média dos níveis.

Este vetor Y corresponde à matriz dos coeficientes codificados multiplicando o vetor os efeitos:

$$\mathbf{X} \cdot \mathbf{EF} = (1/2)^m \mathbf{Y} \quad (\text{Eq. 1.13. 3})$$

Por manipulação algébrica chega-se a:

$$\mathbf{X}^T \cdot (1/2)^m \mathbf{Y} = \mathbf{EF} \quad (\text{Eq. 1.13. 4})$$

$$\mathbf{EF} = \begin{bmatrix} Y_{\text{GLOBAL}} / 2^K \\ Y_1 / 2^{K-1} \\ Y_2 / 2^{K-1} \\ \vdots \\ Y_n / 2^{K-1} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \bar{Y}_{\text{GLOBAL}} \\ \bar{Y}_{11} \\ \bar{Y}_{21} \\ \vdots \\ \bar{Y}_{n1} \end{bmatrix} \quad (\text{Eq. 1.13. 5})$$

E então é possível o cálculo dos efeitos. Tendo em vista que a média de cada experimento foi realizada em replicata, é preciso estimar o desvio padrão dos efeitos por uma combinação linear ponderada no grau de liberdade da variável. O grau de liberdade (v') corresponde a $v'=(N'-1)$, onde N' é o numero de experimentos. Deste modo:

$$s^2 = \left[\frac{\sum_{j=1}^P (N'-1) \cdot (s_j^2)}{\sum_{j=1}^P (N'-1)} \right] \text{ (Eq. 1.13. 6), sendo } s^2 \text{ a variância do planejamento,}$$

O desvio padrão da média global corresponde à metade dos desvios padrão dos efeitos. Isto se deve ao fato da variância do efeito corresponder à soma da variância de seus níveis e o erro ponderado é o desvio padrão ponderado.

O contraste corresponde a diferença entre dois níveis de uma mesma variável. Planejamentos fatoriais do tipo 2^3 correspondem espacialmente a um cubo e o contraste seria no caso a diferença entre os valores dos vértices localizados em uma mesma aresta, do vértice superior em relação ao inferior.

Os resultados de cada planejamento podem ser visualizados em um cubo de planejamento fatorial, para o caso dos experimentos e em uma distribuição de Probabilidade Acumulada dos Efeitos, para cada planejamento, com o objetivo de avaliar os efeitos mais significativos e a distribuição de probabilidade acumulada é o parâmetro utilizado.

$$Z' = \pm(x-\mu)^2/2\sigma^2 \sim \pm(x-\text{med})^2/2s^2 ;$$

Z' = distribuição normal padronizada;

x = variável aleatória;

μ = média da população;

σ^2 = variância da população;

med = mediana da distribuição de Probabilidade Acumulada dos Efeitos;

s^2 = variância do planejamento.

Quanto mais distante do centro de uma distribuição de probabilidade acumulada for um determinado efeito, mais significativo o mesmo será para a análise de resultados.

1.12- Limite de Detecção e Sensibilidade dos Eletrodos para íons Cu^{2+} e para íons Cr^{6+} .

O Limite de Detecção é, de acordo com definições da IUPAC, a menor concentração ou quantidade de uma medida (e.g. contagem em um detector de radiação) que possa ser detectado com uma certeza razoável por um procedimento analítico qualquer. O limite de detecção é definido como o limite onde abaixo deste não há mais um grau de certeza razoável na medida.

O Limite Inferior de uma curva analítica é conhecido por Limite de Decisão; consiste em um valor para a decisão sobre a presença ou ausência de um analito na detecção por uma dada técnica que deve apresentar um grau de certeza menor que o apresentado pelo limite de detecção. Caso se alcance este valor de detecção, deve-se buscar uma nova técnica para determinação do analito. Geralmente, adota-se um certo submúltiplo do Limite de Detecção, sendo muitas vezes o próprio Limite de Detecção o Limite de Decisão.

Sensibilidade é o coeficiente angular da curva analítica (sinal em função da concentração):

$S = \frac{dy}{dx}$, considerando a curva de calibração como função de uma única variável.

A sensibilidade permite ainda avaliar a faixa de linearidade de um eletrodo, pois para as regiões onde $\frac{dy}{dx} \neq cte$, a resposta já não é mais proporcional de modo linear à variável independente.

A seletividade é um parâmetro onde há a dependência com os coeficientes de sensibilidade do eletrodo para o analito e para todos os outros componentes do sistema. Se a resposta y for específica a um determinado analito e houver a influência dos demais componentes nesta resposta, então o sistema é descrito por um conjunto completo de equações lineares, onde cada coeficiente de seletividade S corresponde a um elemento k_{ij} de uma matriz quadrada [154].

Este tipo de avaliação é comum em técnicas espectroscópicas para especificação. Em técnicas eletroquímicas, há o uso desta técnica em sistemas potenciométricos através da equação de Nilkoskii [155,156], utilizada em análises multivariacionais com amostras naturais.

1.13- Objetivos

Os objetivos deste trabalho estão listados a seguir:

- 1- Sintetizar eletrodos de PAni com LigS para uso com íons Cr^{6+} ;
- 2- Preparar eletrodos quimicamente modificados de pasta de carbono e depósitos de polímeros condutores contendo LigS para o uso em solução contendo íons Cu^{2+} ;
- 3- Avaliar a eficiência do eletrodo de pasta de carbono modificado com LigS em relação ao eletrodo de AHT usando técnica de Planejamento Fatorial, para o uso em solução contendo íons Cu^{2+} ;
- 4- Com o melhor resultado do objetivo 3, comparar os resultados de diferentes eletrodos de pasta de carbono e filme de PAni contendo LigS em forças iônicas distintas;
- 5- Realizar o mesmo estudo para íons Cr^{6+} comparando eletrodos de pasta de carbono modificados com LigS com filmes de PAni contendo LigS;
- 6- Avaliar as curvas de calibração e, com os melhores resultados, obter a sensibilidade, reprodutibilidade e repetibilidade.

2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os materiais utilizados na fabricação dos eletrodos foram: monômero de anilina, pós de grafite, óleo mineral (petrolato), barras de grafite de $\phi=0,5$ mm. Para o preparo dos padrões, foi utilizado sulfato de cobre pentahidratado e dicromato de potássio e para o preparo dos tampões, ácido acético glacial e acetato de sódio. Os métodos eletroquímicos utilizados foram voltametria cíclica e voltametria de pulso diferencial. Os detalhes estão descritos nas próximas seções.

2.1 - Destilação da Anilina e Síntese da Polianilina (PAni)

2.1.1- Destilação da Anilina

A purificação do monômero de anilina é feita por uma destilação simples, em aparelho de bancada, com um divisor de fluxo para um balão receptor dos momentos iniciais da destilação. Após 40 min, começa o recolhimento do corpo principal, que pode durar 1 h ou mais. Nos últimos minutos da destilação, direciona-se o fluxo de destilado para o receptor da fração que não tem mais a composição apropriada e encerra-se a destilação. Retira-se uma alíquota da anilina obtida no corpo principal para teste em que se avaliava o espectro de UV-VIS da amostra com outra purificada em mais de uma destilação e adotada como padrão.

2.1.2-Síntese Eletroquímica de PAni (dopantes: H₂SO₄, LigS)

As sínteses eletroquímicas foram feitas em diversos substratos, para a comparação com depósitos finais. O recobrimento desta superfície também dependerá do contra-íon escolhido para o processo de síntese e o pH do meio de síntese. A seguir estão as condições de síntese utilizadas:

2.1.2.1 - Síntese Voltamétrica

Foram sintetizados PAni por voltametria cíclica (VC) a 50 mVs^{-1} e 20 mVs^{-1} , em uma faixa de potencial de $-0,2 < E < 1,060 \text{ V vs. ECS}$, com as seguintes soluções:

- a) H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , anilina 0,1 mol L^{-1} ;
- b) H_2SO_4 0,1 mol L^{-1} , anilina 0,1 mol L^{-1} ;
- c) H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , anilina 0,1 mol L^{-1} ;
- d) LigS (0,05 mg/L), H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , anilina 0,1 mol L^{-1} ;

Foram testadas as seguintes superfícies:

- a) Platina policristalina com polimento especular;
- b) Pasta de carbono com grafite MB 15 da marca TIMCAL;
- c) Pasta de carbono com grafite KS 4 da marca TIMCAL;

2.1.2.2 - Síntese Interfacial de PANi - H_2SO_4 na presença ou na ausência de LigS

A síntese interfacial corresponde a um processo em que se utiliza uma fase onde o monômero é solúvel e outra na qual o dopante e o oxidante são solúveis para que haja o controle do crescimento do polímero na interface.

A síntese interfacial foi utilizada apenas nos estudos de caracterização espectroscópica comparativo aos filmes de PANi crescidos voltametricamente em barra de grafite.

- a) PANi - H_2SO_4 , razão Monômero : oxidante 2: 1 (mol: mol),
Interface água /Benzeno, Oxidante: Persulfato de Amônio
- b) PANi - H_2SO_4 +LigS, razão Monômero : oxidante 2: 1 (mol: mol),
Interface água /Benzeno, Oxidante: Persulfato de Amônio

2.2 - Purificação dos Ácidos Húmicos

Foram extraídos através da purificação de amostra de turfa das margens do rio Mogi Guaçu no município de Luis Antônio – SP por sucessivas etapas de precipitação, redissolução e centrifugação, conforme as recomendações da IHSS [157]. As etapas estão resumidas no diagrama da FIGURA 2. 1.

A carga inicial de turfa usada nessa extração foi de 51,13 g e a quantidade final foi de 2,6 g, totalizando 5,1% da massa inicial.

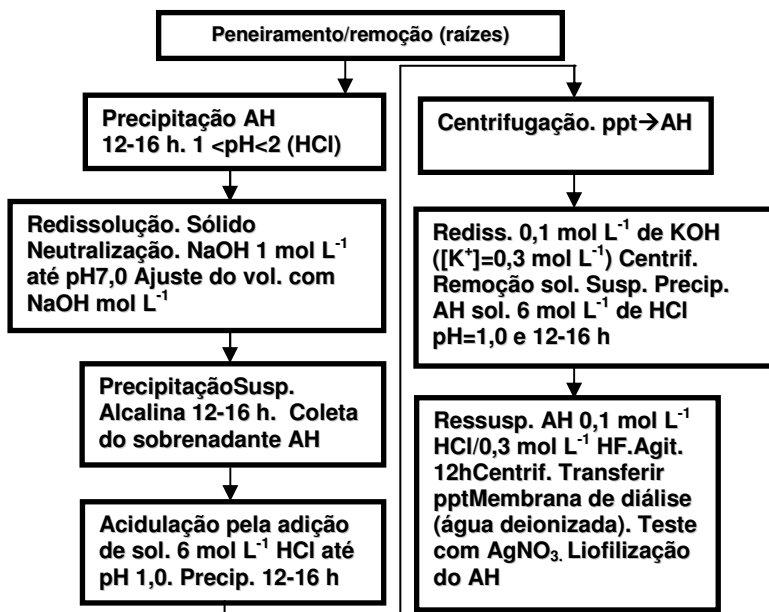


FIGURA 2. 1: Etapas precipitação de ressuspensão, redissolução e reprecipitação do Processo de Extração recomendado pela IHSS [157].

2.3 - Lignina Sulfonada

Um dos materiais modificadores testados com pasta de carbono foi a Lignina Sulfonada - LigS (Melbar[®]), o qual era utilizado diretamente, sem qualquer pré-tratamento.

2.4 - Especificação dos pós de Grafite Utilizados

As amostras de grafites utilizadas foram a MB15, SFG 6 e KS 4, todos da marca TIMCAL [158], sem qualquer alteração química ou classificação física (peneiramento).

2.5 - Caracterização Morfológica e Espectroscópica dos Materiais

Foram realizados os ensaios para os polímeros e macromoléculas com o objetivo de caracterizar estruturalmente e avaliar o comportamento em solventes diferentes. As isotermas de BET foram obtidas para avaliar as informações em *data sheet* do fornecedor sobre as áreas superficiais. As análises morfológicas

superficiais foram realizadas para avaliar a morfologias de partículas de pó de grafite com o uso de MEV.

2.5.1 - BET dos Grafites Testados

Para os eletrodos de pasta de carbono, é necessário escolher o pó de grafite, que pode ser classificado de acordo com os valores de isotermas de BET (Stephen **Brunauer**, Paul **Emmett**, Edward **Teller**), Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV (morfologia dos pós de grafite). Foram obtidas isotermas de BET dos grafites testados para confirmar as áreas superficiais específicas dos grafites. O aparelho utilizado foi o Micrometrics ASAP 2000 pertencente ao LIEC-DQ/UFSCar.

2.5.2 - Microscopia Eletrônica de Varredura dos pós de Grafite

Os pós de grafites usados, tanto na síntese eletroquímica quanto na preparação de pastas de carbono para a detecção de íons Cu^{2+} , tiveram sua morfologia de partícula avaliada por MEV, para os grafites testados. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico Zeiss modelo DSM 960 (80 μA , 20kV) pertencente ao LIEC-DQ/UFSCar.

2.6- Experimentos Espectroscópicos

2.6.1-Técnicas de FT-IR e FT-Raman

A técnica de FT-Raman é útil para a avaliação de sinais dos modos vibracionais que implicam em relativa mobilidade espacial de grupos funcionais ligados a uma cadeia polimérica ou à rotação entre monômeros, associada aos enovelamentos e estiramentos de fibras poliméricas. Este método complementa as observações feitas em FT-IR.

Abaixo, a lista dos materiais avaliados por FT-IR:

- a) Lignina Sulfonada
- b) Ácidos Húmicos
- c) Polianilina dopada com H_2SO_4 por síntese interfacial Água / Benzeno

- d) Filme de PANi - H₂SO₄ e PANi - H₂SO₄+LigS em grafite de 2 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro.

Foram realizadas medidas de FT-IR e FT-Raman para avaliar os modos vibracionais e deslocamento Raman. Para as medidas de FT-Raman foi utilizado o deslocamento 6 cm⁻¹, com 200 varreduras de acumulação, potência de 20 mW para LigS 70 mW para os filmes depositados em barra de grafite e sínteses interfaciais dopado com H₂SO₄ e a presença ou ausência de LigS no solução de síntese. O equipamento utilizado foi o espectrofotômetro Bruker RFS100, equipado com um laser Nd-YAG ($\lambda = 1064$ nm), pertence ao LIEC-DQ/UFSCar.

Preparava-se as amostras em pó e em filme com o uso de almofariz e pistilo, para o uso de porta amostra de pó.

2.7 - Experimentos Eletroquímicos

Os experimentos eletroquímicos foram realizados para avaliação: 1) dos pós de grafite, 2) da quantidade de óleo que poderia ser usada, 3) do efeito dos parâmetros da técnica de Voltametria de Pulso Diferencial VPD e 4) levantamento das curvas de calibração.

Para avaliação das respostas eletroquímicas foram usadas as técnicas de VC e VPD e eletrodos de pasta de carbono de 3 mm de diâmetro, sendo a superfície do mesmo renovada pressionando a bisnaga e removendo 2 mm de pasta, pressionando a superfície em papel de filtro de 0,45 μ m de porosidade e aliando a mesma levemente na superfície do filtro.

Para as sínteses eletroquímicas, foram usada a técnica de VC para o preparo de filme de PANi e PANi na presença de LigS. Também foram utilizados filmes de polianilina eletrodepositadas sobre barras de grafite de 0,5 mm de diâmetro e 2 cm de altura. Os experimentos eletroquímicos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica do LIEC e o aparelho utilizado foi o PGSTAT 100 da AUTOLAB.

2.7.1-Voltametria Cíclica

Para os experimentos de voltametria cíclica com os eletrodos escolhidos, foram utilizadas as seguintes condições:

+Tampão acetato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. $[\text{Cu}^{2+}] = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, com faixa de potencial de $-0,5 < E < 0,5 \text{ V vs. ECS}$ e a velocidade de varredura de $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

Avaliou-se a influência da quantidade de óleo mineral na pasta de carbono, por voltametria cíclica, nas seguintes condições de análise: tampão acetato de concentração $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH} = 4,5$, $I_{\text{ion}} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $[\text{Cu}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. A partir da melhor proporção, os eletrodos foram estudados.

2.7.2- Voltametria de Pulso Diferencial

Para os experimentos do planejamento fatorial de triagem de variáveis e para as curvas de calibração dos eletrodos escolhidos, foram usados os seguintes valores:

- +altura de Pulso (z_E) de 25 mV, 50 mV e 75 mV;
- +velocidade de varredura (v) de 20 mVs^{-1} e 4 mVs^{-1} ;
- +tempo de acúmulo (t_{ACUM}): 60s, 180s, 600 s;
- +faixa de potencial de $-0,2 < E < 0,5 \text{ V vs. ECS}$; $-0,35 < E < 0,5 \text{ V vs. ECS}$ e $-0,35 > E > -1,8 \text{ V vs. ECS}$.

Para os experimentos de determinação de curva de calibração, de limite de detecção e repetitividade, foram utilizadas as condições otimizadas por planejamentos fatoriais, e as condições a seguir:

- Para os eletrodos utilizados na detecção de íons cobre:

Condições experimentais 1:

- + Em tampão acetato $\text{pH} = 4,5$, $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$.
- +Potencial $-0,35 < E < 0,5 \text{ V vs. ECS}$, força iônica, corrigida com a adição de KCl.

Condições Experimentais 2:

- + Em tampão acetato $\text{pH} = 4,5$, $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

+Potencial $-0,35 < E < 0,5$ V vs. ECS, força iônica , corrigida com a adição de Na_2SO_4 .

- Para os eletrodos utilizados na detecção de íons Cromo:

Condições experimentais 1:

+ Em tampão acetato pH = 4,5, $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

+Potencial $-0,35 > E > -1,8$ V vs. ECS, força iônica corrigida por uso de KCl.

Condições experimentais 2:

+ Em tampão acetato pH = 4,5, $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

+Potencial $-0,35 > E > -1,8$ V vs. ECS, força iônica , corrigida com a adição de Na_2SO_4 .

2.8 - Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada era uma célula de três eletrodos, com Eletrodo de Referência (E.R.) de Calomelano Saturado (ECS), Contra-Eletrodo (C.E.) de Fio de Platina, Eletrodo (E.T.) de Pasta de Carbono ou barra de grafite com eletrodepósito de polianilina dopada com ácido sulfúrico ou lignina sulfonada. Para os estudos em síntese eletroquímica, foi utilizada também Pt policristalina, além dos eletrodos de trabalho já citados.

2.9 - Eletrodos de Pasta de Carbono e Depósitos de PAni

Para o preparo das pastas de carbono foram usadas as seguintes proporções:

- a) Grafite Timcal MB 15, óleo mineral (Nujol, petrolato) em proporções Grafite Timcal MB 15, óleo mineral de 75: 25 (% de massa total). Tal combinação é chamada de Pasta 02 A, em virtude de usar o mesmo pó de grafite testado no planejamento fatorial para a escolha de grafites;
- b) Grafite Timcal MB 15, óleo mineral em proporções Grafite Timcal MB 15, óleo mineral de 85: 15 (% de massa total). Pasta 02 B;
- c) Grafite Timcal MB 15, óleo mineral em proporções Grafite Timcal MB 15, óleo mineral em proporções de 60: 40 (% de massa total). Pasta 02 C;
- d) Grafite Timcal MB 15, óleo mineral em proporções de 75: 25 (% de massa total).

- e) Grafite Timcal MB 15, óleo mineral e ácidos húmicos de turfa (AHT) em proporções de 70: 25: 5 (% de massa total). Tal combinação é chamada de Pasta 02 + AHT (PC+AHT);
- f) Grafite Timcal MB 15, óleo mineral e lignina sulfonada (LigS) em proporções de 70 : 25 : 5 (% de massa total). Tal combinação é chamada de Pasta 02+LigS (PC+LigS);
- g) Filme: GR(barra de Grafite)+PAni-H₂SO₄ (depósito eletroquímico de PAni-H₂SO₄). Tal compósito consistia no depósito por síntese eletroquímica de PAni/H₂SO₄. Tal camada depositada será chamada nas próximas seções de PAni-H₂SO₄;
- h) Filme: GR(barra de Grafite)+PAni-H₂SO₄+LigS (depósito eletroquímico de PAni-H₂SO₄ na presença de LigS). Tal eletrodo consistia no depósito por síntese eletroquímica de PAni-H₂SO₄ na presença de LigS (poliânion, de ação surfactante). Este depósito será chamado nas próximas seções de PAni-H₂SO₄+LigS;
- i) Eletrodo GR(Grafite), para comparação com o resultado dos compósitos dos itens g) e h) anteriores.

2.10 -Experimentos Eletroquímicos

2.10.1 - Curvas de Calibração, detecção de íons Cobre

Baseado na natureza dos íons Cu²⁺ em solução, e após obter os resultados da triagem de variáveis, foram levantadas as curvas analíticas, utilizando os seguintes parâmetros: altura de Pulso (z_E), velocidade de varredura (v), tempo de acúmulo (t_{ACUM}). O método utilizado foi à adição de solução de íons cobre de concentração preparada com sulfato de cobre pentahidratado, sendo esta de concentração [Cu²⁺] = 1 · 10⁻² mol L⁻¹.

A solução utilizada para os experimentos tinha [Cu²⁺] = 1 · 10⁻⁵ mol L⁻¹, os pontos experimentais eram obtidos com alíquotas de 150 a 200 µL, dependendo da faixa de trabalho utilizada, que eram adicionadas em 60 mL a solução Tampão acetato [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹, pH = 4,5, com força iônica de I_{ion} = 0,1 mol L⁻¹ e tampão acetato [NaAc] = 0,005 mol L⁻¹ com força iônica de I_{ion} = 0,01 mol L⁻¹, de acordo com o limite de legislação do CONAMA, para o levantamento da curva na região de interesse. A força iônica era corrigida ou pela adição de KCl ou pela

adição de Na₂SO₄. As soluções analíticas escolhidas, os valores de concentração escolhidos e composição dos eletrodos utilizados estão listados na TABELA 2.1.

TABELA 2. 1: Soluções utilizadas para determinação de curvas de calibração e parâmetros para a determinação de íons Cu²⁺.

*Grafite TIMCAL MB15 xFaber-Castell	I _{ion} =0,01 mol L ⁻¹ em KCl, I _{ion} =0,1 mol L ⁻¹ em KCl ou I _{ion} =0,1 mol L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄	
Eletrodo	Parâmetros (v = 20mVs. ⁻¹)	pH
	VPD	
PC*	-0,35 <E<0,5 V E _d = -0,35 V, 180 s z _E = 25, 50, 75 mV	4,5
GR ^x		
PC*+LigS		
GR ^x +PAni-H ₂ SO ₄		
GR ^x + PAni-H ₂ SO ₄ +LigS		

O eletrodo de grafite sem depósito (GR) foi testado apenas para fins comparativos quanto aos primeiros pontos de concentração das curvas de calibração, da mesma forma que o eletrodo de pasta de carbono não modificado (PC).

2.10.2 - Curvas de Calibração e detecção de íons Cromo

As curvas de calibração para os íons cromo foram levantadas pela mesma metodologia para íons cobre, sendo a solução utilizada preparada com dicromato de potássio, [K₂Cr₂O₇] = 1,0 · 10⁻² mol L⁻¹, [K₂Cr₂O₇] = 1,0 · 10⁻⁵ mol L⁻¹. Foram testados os seguintes materiais:

- Pasta de Carbono com Lignina Sulfonada (PC+LigS);
- Barra de Grafite+filme eletroquímico de PAni (PAni-H₂SO₄);
- Barra de grafite+filme eletroquímico de PAni sendo os dopantes H₂SO₄ e LigS (PAni-H₂SO₄ +LigS);

As soluções analíticas escolhidas, os valores de concentração escolhidos e composição dos eletrodos utilizados estão listados na TABELA 2. 2.

TABELA 2. 2: Soluções utilizadas para determinação de curvas de calibração e parâmetros para a determinação de íons Cr⁶⁺.

*Grafite TIMCAL MB15 x Faber-Castell	I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ em KCl ou I _{ion} =0,1 mol L ⁻¹ em Na ₂ SO ₄	
Eletrodo	Parâmetros (v = 20mVs. ⁻¹)	pH
	VPD	
PC*+LigS	-1,8 <E<-0,35 V E _d = -0,35 V, t _{ACUM} =180 s z _E = 25, 50, 75 mV	4,5
GR ^x +PAni-H ₂ SO ₄		
GR ^x + PAni-H ₂ SO ₄ +LigS		

O eletrodo de grafite sem depósito (GR) foi testado apenas para fins comparativos quanto aos primeiros pontos de concentração das curvas de calibração, da mesma forma que o eletrodo de pasta de carbono não modificado (PC).

2.11 - Escolha dos Planejamentos Fatoriais

Há duas características importantes para serem otimizadas, de acordo com os resultados a serem apresentados. A primeira é quanto aos melhores parâmetros de altura de pulso e tempo de acúmulo para cada uma das faixas de concentração. A outra é quanto ao material modificador e a forma como tal material estará exposto à solução, em pasta de carbono ou em filme polimérico, o qual foi realizado para cada analito estudado.

2.12 - Testes baseados em Planejamento Fatorial para a escolha do material modificador

O planejamento fatorial é uma técnica para avaliação do efeito de muitas variáveis independentes sobre a resposta de um sistema com um mínimo de experimentos e que demonstre a significância estatística destas variáveis.

Para o preparo dos eletrodos, realizava-se uma varredura a 100 mVs^{-1} para limpeza e estabilização do perfil voltamétrico do material. Borbulhava-se mais uma vez por 10 minutos e em outra solução isenta do analito em mesmas condições para demais compostos, avaliava-se o Branco Analítico. Borbulhava-se mais uma vez por 10min na solução agora com o analito na concentração desejada e realizava-se a medida.

Os cálculos dos efeitos baseiam-se em um cálculo matricial onde cada efeito é o produto escalar do seu vetor na matriz transposta dos coeficientes de contrastes pelo vetor das respostas, conforme já apresentado na seção 1.11 e 1.12.

3 - RESULTADOS

Neste capítulo, são apresentadas as análises da morfologia de partículas de grafite e os espectros dos materiais modificadores. Também são apresentadas as diferentes formas no preparo de eletrodos de pasta de carbono e eletrodos de polianilina e a escolha de pó de grafite para a pasta de carbono, escolha do material modificador e as condições de preparação dos eletrodos. Ao final do capítulo são apresentados os resultados obtidos com o melhor conjunto de eletrodos.

3.1- Morfologia dos pós de grafite

Os pós de grafite testados para as pastas de carbono tiveram suas áreas superficiais analisadas para que fosse possível a constatação de dados de Ficha de Segurança e Proteção Química (FISPQ – MSDS em Inglês).

A TABELA 3. 1, apresenta os resultados da confirmação das áreas superficiais. Foram obtidas as áreas superficiais dos pós de grafites GR01 (TIMCAL MB15), GR02 (TIMCALSFG6) e GR03 (TIMCAL KS4) e comparados aos apresentados nos MSDS destes pós de grafite. Houve concordância entre os resultados experimentais e aqueles descritos no MSDS do fabricante.

TABELA 3. 1: Lista dos grafites testados e a confirmação das Áreas Superficiais dos Grafites por isoterma de BET.

código	Marca do grafite	Material	BET/m ² g ⁻¹	massa/g	BET(MSDS)/m ² g ⁻¹
GR01	TIMCAL MB15	GR01	9,27 ± 0,31	0,240	9,50
GR02	TIMCAL SFG6	GR02	15,9 ± 0,45	0,261	17,0
GR03	TIMCAL KS4	GR03	25,7 ± 0,32	0,260	26,0

O pó de grafite GR01 tem partículas maiores que o pó de grafite GR03. A FIGURA 3. 1 a e b, e FIGURA 3. 2 a e b apresentam respectivamente as partículas do pó de grafite GR01 em aumentos de 200x , 500x. Verifica-se que as partículas são da ordem de 3 a 10 µm, confirmando os dados da Ficha de Segurança e Proteção Química (FISPQ – MSDS em Inglês).

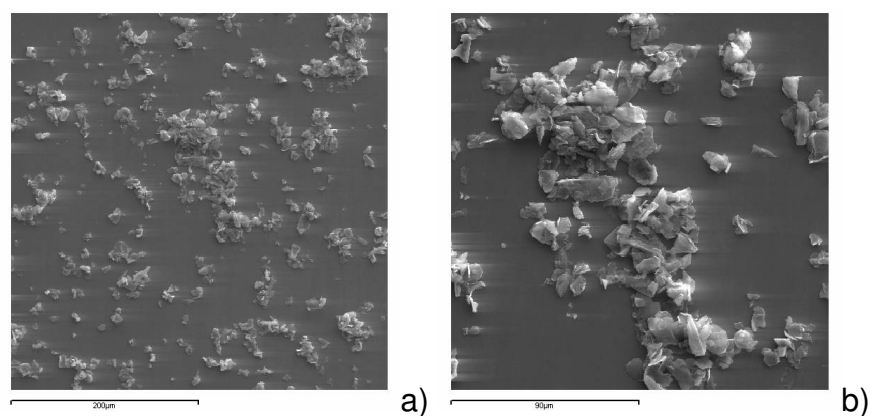


FIGURA 3. 1: Partículas de grafite GR01. a) aumento de 200x. escala: 200 µm
b) aumento de 500x escala: 90 µm.

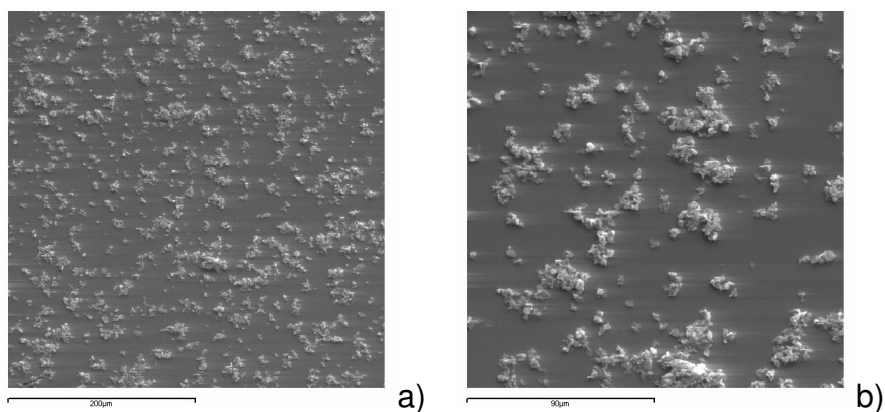


FIGURA 3. 2: Partículas de grafite GR03. a) aumento de 200x. escala: 200 µm
b) aumento de 500x escala: 90 µm.

As partículas de GR03 são mais arredondadas e menores que as partículas de GR01. As partículas de GR01, sendo maiores, possuem uma compactação menor, permitindo que a compactação da massa seja menor em uma mistura de pasta de carbono e agente aglutinante. As partículas de GR03 teriam maior compactação, sendo a pasta formada mais compacta, com menor capilaridade ao óleo mineral. A capilaridade é proporcional à tensão superficial do óleo com o grafite. Quanto maior a tensão superficial, menor a capilaridade e menor a molhabilidade.

Uma esfericidade maior e uma partícula de tamanho médio menor, apresenta um ângulo de contato maior e uma tensão superficial maior, levando a uma dificuldade de adesão entre o óleo mineral, de natureza parafínica, e as partículas de GR03, tornando a superfície da pasta de carbono mais frágil

mecanicamente. Os grafites estudados apresentam compensação nessas propriedades, ora pela menor tensão superficial, ora pela maior compactação

A variação de carga elétrica na superfície do pó de grafite durante os processos eletroquímicos influencia na molhabilidade do óleo mineral à superfície do material. Os sítios ativos que são expostos durante os processos de carga e descarga, sendo que o contato entre as partículas, nesse caso, depende da molhabilidade da superfície e uma menor tensão superficial acaba por favorecer a interação entre as partículas de pó de grafite e o óleo [159].

Há uma revisão interessante sobre métodos para medidas de molhabilidade de superfícies, tensoativos e materiais porosos, apontada por CURBELO [160] e a associação da análise de resultados obtidos por técnicas como microscopia de força atômica e goniômetro RNL, feita nos trabalhos de MARTINS [159] para avaliação da influência da rugosidade na molhabilidade de superfícies.

As componentes morfológicas de uma superfície, erro de forma, ondulação e rugosidade, podem também influenciar na adesividade do agente aglutinante à superfície [159]. Para aumentar a molhalidade da superfície de pós de grafite PANDOLFELLI et alli. apontam o uso de ácido húmicos ou de agentes tensoativos que tem seus grupos apolares adsorvidos na superfície do material [161]. Tratamentos superficiais também são estudados para grafites usados como superfícies para a inicialização de polimerização [162].

3.2- Resultados espectroscópicos para as macromoléculas de AHT e LigS

As bandas mais importantes para caracterizar ligninas por infravermelho estão em torno das regiões de 1510, 1600 cm^{-1} (vibrações de anel aromático), de 1470 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} (deformações de C-H e vibrações de anel aromático) e nas regiões de 1275-1270 cm^{-1} (vibração de anel guaiacila) e 1330-1325 cm^{-1} (vibração de anel siringila). A FIGURA 3. 3 e a FIGURA 3. 4 correspondem aos espectros de FT-IR e FT-Raman, para uma potência de laser de 20 mW, da Lignina Sulfonada utilizada neste projeto.

A intensidade destas bandas é fortemente influenciada pelas estruturas adjacentes ao anel aromático. Na FIGURA 3. 3, os sinais usados para identificar o

grupo sulfonato entre $1100\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ ($-\text{Na}^+ + -\text{S}\ddot{\text{O}}_3^-$), devido ao forte momento dipolar que esse grupo gera na estrutura há um alargamento da banda. Para a LigS, os valores atribuídos por trabalhos anteriores [61, 163] e os valores registrados para o material utilizado neste projetos são apresentados na TABELA 3. 2.

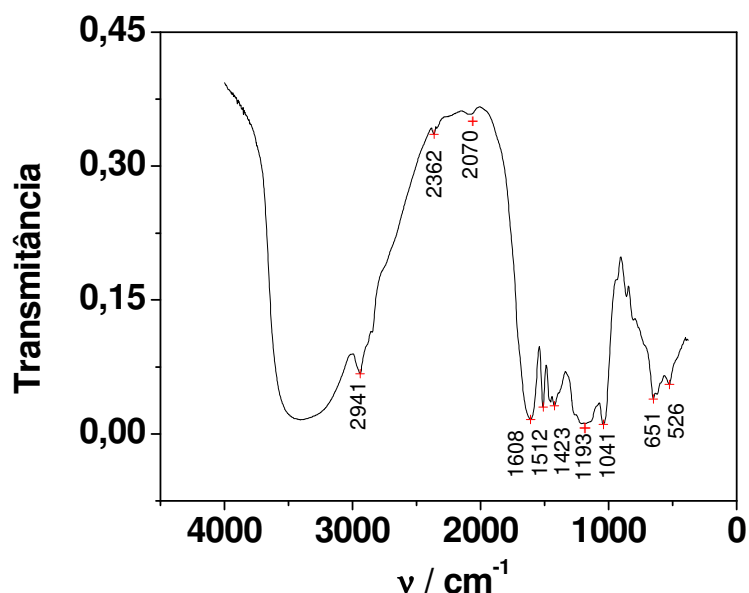


FIGURA 3. 3: FT-IR de LigS usada no preparo dos eletrodos de pasta de carbono, síntese interfacial e eletroquímica de PANi, fonte do polímero: MELBAR®.

TABELA 3. 2: Atribuição dos Modos Vibracionais da Lignina Sulfonada observados por FTIR e comparação com valores de referência bibliográfica [61, 163].

ν (cm^{-1}) (Referência)	ν (cm^{-1}) (material)	Origem das Bandas
3420	--	Estiramento $-\ddot{\text{O}}\text{H}$
2940	2941,20	Estiramento C-H de metil ou grupo metilênico
1605	1608,50	Vibrações de anel aromático
1512	1512,07	Vibrações de anel aromático
1454	--	Deformação angular simétrica de C-H assimétrica em C-H ₂ e C-H ₃
1420	1423,35	Vibrações da Estrutura aromática e deformações de C-H no plano
1261	--	Deformação de anéis aromáticos de guaiacila; banda larga característica de grupo $\text{S}\ddot{\text{O}}_3$
1211	--	Banda larga característica de grupos $\text{S}\ddot{\text{O}}_3$
1142	1193	Deformações no plano C-H aromático (siringilas), álcoois secundários; banda larga característica de grupo $\text{S}\ddot{\text{O}}_3$
1041	1041,47	Deformações no plano C-H aromáticos (guaiacilas) de álcoois primários e deformações de C-H aromáticos no plano; deformação de C- $\ddot{\text{O}}$ em álcool primário
652	651,88	Deformação de C-H fora do plano nas posições 2 e 6 (siringilas) e 6 (guaiacila)

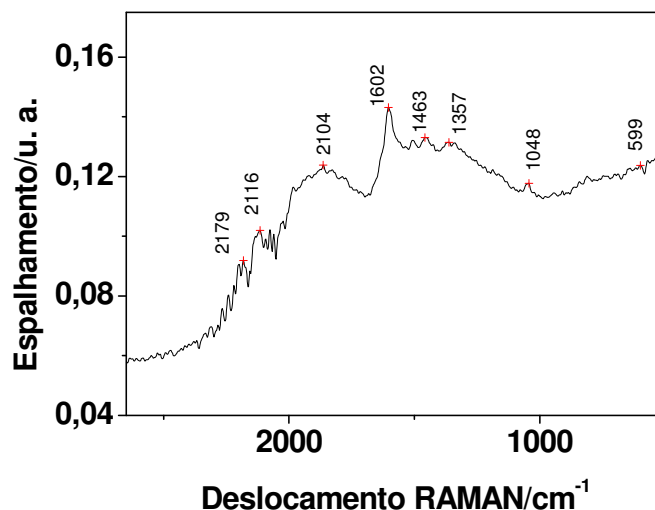


FIGURA 3. 4: FT-Raman para LigS (fonte MELBAR[®]) utilizada no preparo dos eletrodos de pasta de carbono, síntese interfacial e eletroquímica de polianilina, potência de 20 mW.

Para os deslocamentos Raman de ligninas, observa-se os modos dos seguintes grupos funcionais:

- 1- bandas de $-\text{CH}_2$ ou $-\text{CH}_3$ alifáticos em 1350 a 1850 cm^{-1} (geralmente em torno de 1454 cm^{-1});
- 2- região de modos referentes às estruturas conjugadas de anéis aromáticos em torno de 1600 cm^{-1} ;
- 3- região referente aos modos do álcool coniferílico e das contribuições de ligações conjugadas de anéis aromáticos, com modos referentes ao sinapaldeído e álcool sinapílico e outros cromóforos de 1622 a 1662 cm^{-1} ;
- 4- região entre 1715 e 1750 cm^{-1} referente à presença de grupos acetóxidos;
- 5 - pico em 2940 cm^{-1} é referente a metóxidos (ligação C-H nos grupos metóxidos da siringila) ou acetóxidos.

Para os AHT, os espectros de FT-IR e FT-Raman, respectivamente, a FIGURA 3. 5 e a FIGURA 3. 6, apresentam os modos vibracionais das estruturas mais comuns ao material utilizado neste trabalho. Para o espectro de FT-IR, a banda mais intensa e larga na região entre 3000 - 3500 cm^{-1} pode ser atribuída ao

estiramento OH da água ligada ou ainda a outros grupos OH da estrutura do AHT. Na região de 2800-3000 cm^{-1} são observadas outras bandas que podem ser atribuídas ao estiramento C-H de grupos alifáticos ou cíclicos.

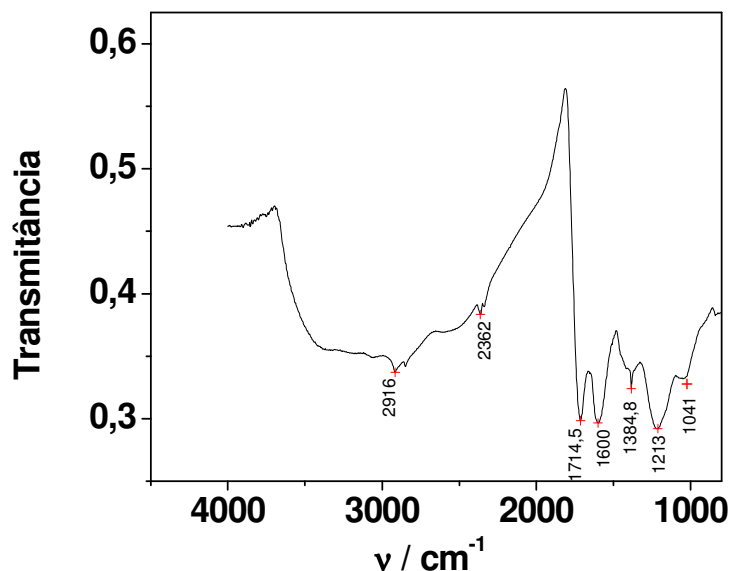


FIGURA 3. 5: FT-IR para Ácidos Húmicos extraídos de turfa (AHT) utilizados no preparo dos eletrodos de pasta de carbono

A banda em $\sim 1720 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída ao estiramento C=O de grupo carboxílico. A banda em $\sim 1620 \text{ cm}^{-1}$ foi atribuída ao estiramento assimétrico do carboxilato. Vários grupos funcionais contendo C=O podem ocorrer nessa região, mas o momento de dipolo do C=O carboxílico (carboxilato) é muito mais intenso que o de cetonas, quinonas, ou ésteres e essas bandas são fortemente dependentes do pH [163]. A banda em $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ pode ser atribuída a alguns modos de vibração, por exemplo a deformação de terminações C-H de grupos metil, isopropil e terc-butil e estiramento C-C aromático. Como esta banda é também fortemente dependente do pH, ela é geralmente atribuída ao estiramento simétrico do carboxilato. São observadas bandas em $\sim 1230 \text{ cm}^{-1}$ atribuídas ao estiramento da ligação C-O de grupos carboxílicos e fenólicos.

Para os ácidos húmicos, os valores de modos de FT-IR atribuídos por trabalhos anteriores [164, 168-170] e registrados para o material utilizado neste projeto estão na TABELA 3. 3.

TABELA 3. 3: Atribuição dos Modos Vibracionais esperados em Ácidos Húmicos observados por FTIR e comparação destes com os valores de referência bibliográfica [164, 168-170].

ν (cm^{-1}) (Referência)	ν (cm^{-1}) (material)	Origem das Bandas
3600 a 3070	--	O-H ou N-H em ligação H
3080	2916,13	estruturas aromáticas
3694	--	OH ou NH
1720	1714,58	Estiramento -C=O
1620	1600,79	Estiramento assimétrico -C=O
1400	--	Estiramento C-H de metil, isopropil e terc-butil e estiramento C-C aromático. Estiramento simétrico do carboxilato
1230	--	Estiramento de grupos carboxílicos e fenólicos
1456	--	Estiramento C-H(CH ₃)
1700	--	C=O (quinonas), COOH
2347, 2369, 2847	2362,61	COOH não ionizado
1646 a 1635	--	Íon carboxilato
1543	--	bandas amida I e II (modos vibracionais I e II)
1435	--	COO ⁻
1348	1384,78	C-O
1217	1213,13	COOH
1100	--	COO ⁻ ligados a cátions metálicos
1038	1049	presença de carboidratos em AH
900 a 500	761,82; 669,25; 499,00; 445,52	impurezas minerais

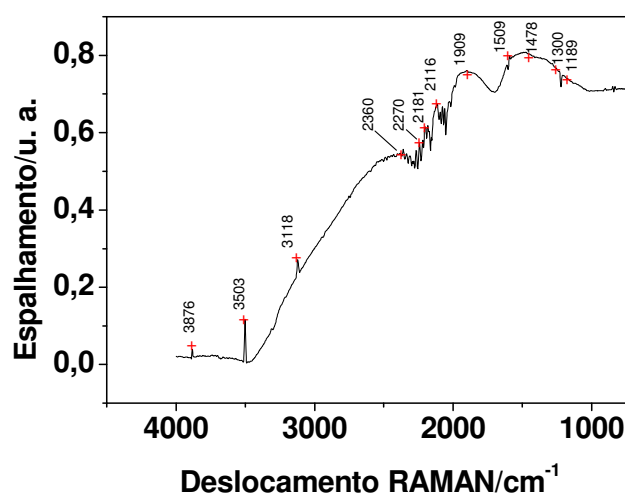


FIGURA 3. 6: FT-Raman para Ácidos Húmicos extraídos de turfa utilizados no preparo dos eletrodos de pasta de carbono.

Ao observarmos os espectros de FT-IR e FT-Raman dos ácidos húmicos e da lignina sulfonada, apresentados na FIGURA 3. 3 até a FIGURA 3. 6, registram grupos funcionais parecidos. Isso se dá porque uma parte dos ácidos húmicos é gerado da decomposição da matéria lenhosa e de ligninas de folhas e caules das plantas que originaram a turfeira.

3.3- Síntese Eletroquímica e Interfacial de PANi, dopado com H₂SO₄, na presença ou ausência de LigS em solução

Serão apresentadas as sínteses voltamétricas com os seguintes substratos:

- 1) Platina Policristalina, placa com 0,5 cm² de área geométrica;
- 2) Pasta de carbono com Grafite MB 15 TIMCAL, $\phi = 3,0$ mm;
- 3) Pasta de carbono com Grafite SFG 154, $\phi = 3,0$ mm;
- 4) Barra de Grafite $\phi = 0,5$ mm;

O crescimento de PANi sobre Pt policristalina dopada com H₂SO₄ em solução contendo 0,5 mol L⁻¹ H₂SO₄ e 0,1 mol L⁻¹ de monômero corresponde ao voltamograma apresentado na FIGURA 3. 7.

O pico P, que aparece no primeiro ciclo em todos os substratos avaliados, corresponde à oxidação de monômero, sendo que este pico diminui de intensidade, a medida em que o filme cresce. Os picos B₁ B'₁ correspondem ao par Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ) e os picos B₂ e B'₂ às reações redox de p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI). Os picos A₁ e A'₁ e C₁ e C'₁ correspondem, respectivamente, ao par redox leucoesmeraldina / esmeraldina [144, 145].

Apesar de formar uma quantidade grande de polímero, a superfície polida do eletrodo da Pt não permite a ancoragem do polímero ao término da síntese, ou seja, a camada formada é removida facilmente. A velocidade de varredura distorce levemente o voltamograma, e o aumento de concentração de monômero e subprodutos na superfície aumenta a intensidade dos picos observados.

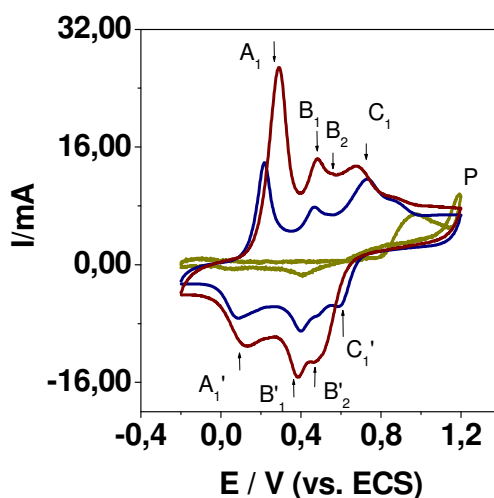
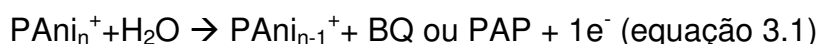


FIGURA 3. 7: Voltamograma cíclico do eletrodo de Pt policristalina em contato com solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{monômero}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$, ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/pernigranilina.

Os produtos de degradação por hidrólise (BQ e PAP) surgem quando a PANi é superoxidada. Os picos de BQ e PAP surgem da hidrólise da PANi em meio ácido, para potenciais acima de $0,6 \text{ V vs. ECS}$. A reação de hidrólise segue a equação:



Visando a ancoragem do polímero em um eletrodo de grafite, realizou-se síntese eletroquímica tendo como substrato para o crescimento da PANi pastas de carbono com os pós de grafite MB15 e KS4. Observou-se na FIGURA 3. 8 e na FIGURA 3. 9 que a formação de produtos de degradação é maior para o polímero formado na superfície do pó de grafite.

Os mesmos picos apresentados na FIGURA 3. 7 aparecem na FIGURA 3. 8 e na FIGURA 3. 9, sendo que a intensidade do pico de leucoesmeraldina é menor em ambos e a intensidade de pico para os produtos de degradação BQ e PAP são maiores para o eletrodo pasta de carbono com pó de grafite KS4.

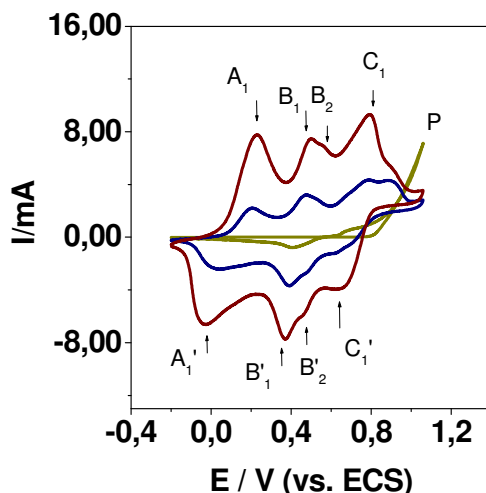


FIGURA 3. 8: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono (grafite MB15) em contato com solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{monômero}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/pernigranilina.

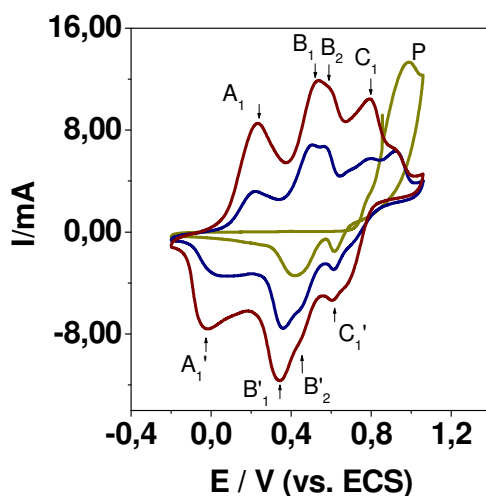


FIGURA 3. 9: Voltamograma cíclico do eletrodo de pasta de carbono (grafite KS4) em contato com solução de H_2SO_4 ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$), $[\text{monômero}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/pernigranilina.

A desvantagem destes eletrodos está na baixa adesão do filme à superfície de crescimento onde o filme era facilmente destacado, devido às partículas de grafite estarem unidas por um agente aglutinante líquido apolar. A adesão era, no entanto, maior nos polímeros crescidos em pasta de carbono. Para aumentar a estabilidade do depósito é com um substrato de grafite sólido, foram realizadas sínteses voltamétricas de PANi-H₂SO₄ e PANi-H₂SO₄ + LigS em eletrodo de grafite de 2 cm de comprimento e 0,5 mm de diâmetro.

GANG WU et alli. [165] estudaram a eletrodeposição de PANi com SWNT suspenso em solução e encontrou que uma carga anódica de 16 mC cm⁻² tem uma correspondência em espessura de 0,063 μm. Baseado na possibilidade de incorporação de LigS na PANi por síntese eletroquímica, da mesma forma que outros materiais, como SWNT, já estudados, foram preparados filmes de PANi-H₂SO₄ e de PANi-H₂SO₄+LigS tendo como substrato, barras de grafite. O gráfico apresentado na FIGURA 3. 10 corresponde ao crescimento de Polianilina em eletrodo de barra de grafite. O pico da oxidação de Leucoesmeraldina é bastante acentuado, enquanto que a formação do par Benzoquinona (BQ)/Hidroquinona (HQ) no sentido anódico e de p-aminofenol (PAP) e benzoquinonelina (QI) no sentido catódico é menor, se comparado aos substratos anteriores.

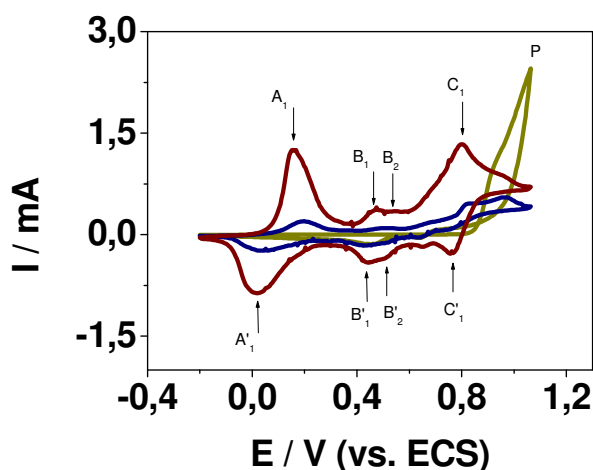


FIGURA 3. 10: Voltamograma cíclico do eletrodo de barra de grafite, $\phi = 5\text{mm}$, $L = 2,0\text{ cm}$, em contato com solução de H₂SO₄ (0,5 mol L⁻¹), [monômero] = 0,1 mol L⁻¹, $v = 20\text{ mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A₁/A'₁ = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B₁/B'₁ = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B₂/B'₂ = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C₁/C'₁ = esmeraldina/ pernigranilina.

A FIGURA 3. 11 apresenta depósitos a 20 ciclos, com concentrações maiores de anilina, os quais são muito espessos, conforme apresentado pelos voltamogramas de crescimento do polímero. Com o filme mais espesso, há a redução do crescimento, o que é observado por um perfil onde não há mais picos referentes ao estado de oxidação do polímero e a corrente registrada tem semelhança a um voltamograma capacitivo após o 15º ciclo [166].

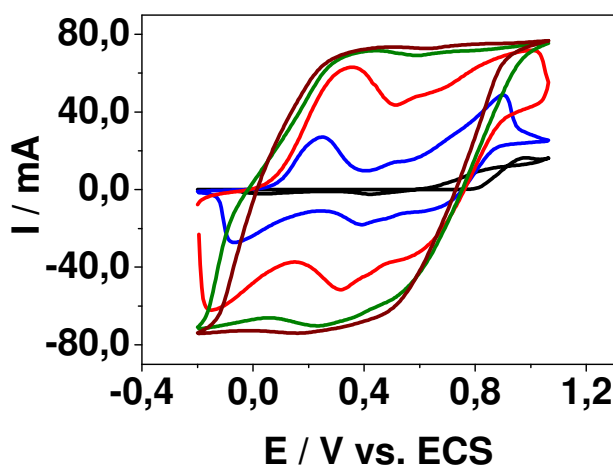


FIGURA 3. 11: Voltamograma cíclico do eletrodo de barra de grafite, $\phi = 5\text{mm}$, $L = 2,0\text{ cm}$, em contato com solução de H_2SO_4 ($0,5\text{ mol L}^{-1}$), $[\text{monômero}] = 1,0\text{ mol L}^{-1}$, $v = 50\text{ mVs}^{-1}$, Total de 20 ciclos : ■ 1º ciclo; ■ 2º ciclo; ■ 10º ciclo; ■ 15º ciclo; ■ 20º ciclo.

Sabe-se que em depósitos eletroquímicos de polímeros condutores os filmes formados em baixa velocidade de varredura são mais finos e condutores que filmes formados em alta velocidade [167]. Além disso, em altas velocidades, a corrente de pico varia linearmente com o quadrado da velocidade de varredura. Isso se deve ao processo chegar à corrente limite de difusão, para a eletroxidação. As etapas determinantes do processo possuem, nesse caso, velocidade menor que a velocidade de varredura de potencial [167].

Para os filmes de PAni modificados com LigS, a solução para depósito de Lignina Sulfonada tinha 2,5 mg de LigS dispersa em 60 mL de solução. As condições de crescimento foram ajustadas para a obtenção de um filme de baixa espessura e crescimento apropriado, conforme apresentado na FIGURA 3.10. A FIGURA 3. 12 apresenta os depósitos de PAni e a FIGURA 3. 13 apresenta os depósitos de PAni na presença de LigS em ciclos voltamétricos de $v = 20\text{ mVs}^{-1}$.

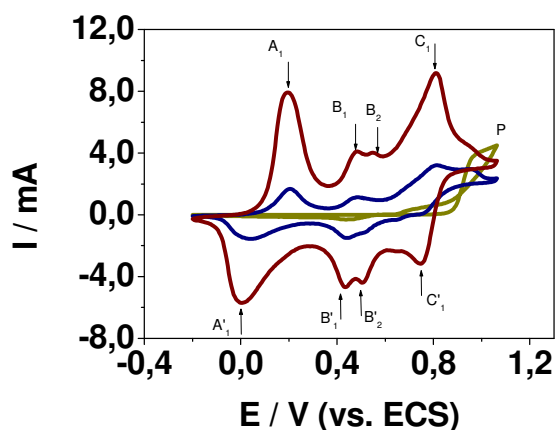


FIGURA 3. 12: Voltamograma cíclico do eletrodo de barra de grafite, $\phi = 5\text{mm}$, $L = 2,0\text{ cm}$, em contato com solução de H_2SO_4 ($1,0\text{ mol L}^{-1}$), $[\text{monômero}] = 0,1\text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20\text{ mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/ pernigranilina.

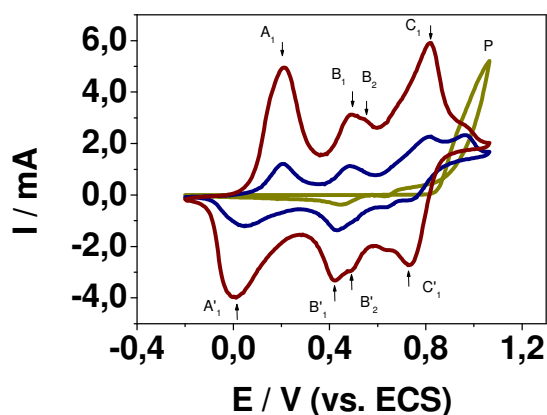


FIGURA 3. 13: Voltamograma cíclico do eletrodo de barra de grafite, $\phi = 5\text{mm}$, $L = 2,0\text{ cm}$, em contato com solução de H_2SO_4 ($1,0\text{ mol L}^{-1}$) + $0,05\text{ mg LigS/L}$, $[\text{monômero}] = 0,1\text{ mol L}^{-1}$, $\nu = 20\text{ mVs}^{-1}$. ■ 1º Ciclo; ■ 5º Ciclo; ■ 10º Ciclo. P = oxidação do monômero. A_1/A'_1 = leucoesmeraldina/ esmeraldina; B_1/B'_1 = Benzoquinona (BQ) / Hidroquinona (HQ); B_2/B'_2 = p-aminofenol (PAP) / benzoquinonelina (QI); C_1/C'_1 = esmeraldina/ pernigranilina.

Os espectros de FT-IR para os filmes voltametricamente do filme de PANi- H_2SO_4 +LigS, apresentado na FIGURA 3. 14, apresentam também variação o

mesmo efeito de alargamento das bandas observadas nos espectro da PANi-H₂SO₄+LigS obtida por síntese interfacial, acompanhado da diminuição de intensidade das bandas $\nu = 1430 \text{ cm}^{-1}$ (deformação angular C=N), $\nu = 1010 \text{ cm}^{-1}$ (estiramento C-H do anel benzênico) e 830 cm^{-1} (estiramento C-H do anel benzênico), devido a presença de LigS no meio de síntese. Estas mudanças podem ter sido ocasionadas pela interação de moléculas de LigS com a PANi.

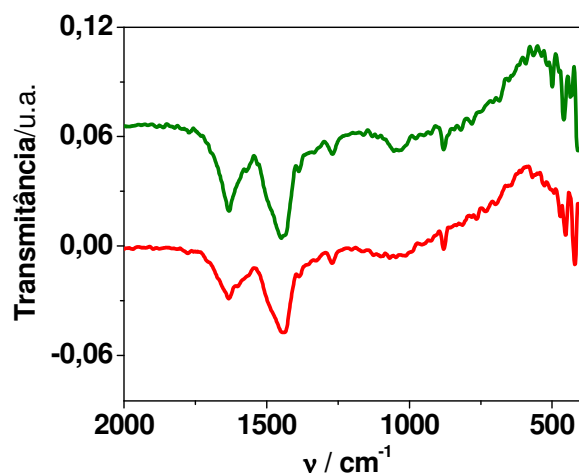


FIGURA 3. 14: FT- IR de PANi obtido por síntese eletroquímica de ■ PANi-H₂SO₄ e ■ PANi-H₂SO₄+LigS (0,05 mg LigS/L). Meio de síntese: solução de H₂SO₄ (1,0 mol L⁻¹), [monômero] = 0,1 mol L⁻¹, $\nu = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

A razão entre os picos da deformação simétrica de C=C para, respectivamente, as formas quinóide e benzenóide são muito próximas em valor, sendo para a PANi-H₂SO₄ o valor da razão entre os picos em 1630 cm^{-1} (deformação angular N-H) e 1430 cm^{-1} (deformação angular C=N), $\Gamma = 0,41$ e para a PANi-H₂SO₄-LigS o valor desta razão é $\Gamma = 0,36$, o que indica um estado levemente mais reduzido, em virtude da protonação do poliácido LigS.

Os valores das bandas podem estar levemente deslocados em virtude do efeito do dopante nos modos vibracionais. Tanto o SO₄²⁻ do H₂SO₄, quanto o dopante da LigS são dopantes maiores que o Cl⁻, utilizado na obtenção dos modos vibracionais da PANi apresentados pelas referências [71; 91;168-170].

Para a Polianilina, os valores de vibracionais detectados por FTIR atribuídos por trabalhos anteriores [71; 91] são apresentados na TABELA 3. 4.

TABELA 3. 4: Atribuição dos Modos Vibracionais esperados em polianilinas, FTIR [71; 91].

ν (cm⁻¹) (Referência)	Origem das Bandas
3500-3100	N-H associado, região de deformação axial.
3100-2800	C-H, deformação axial.
3090-2800	Ar-H, deformação axial
1600-1450	N-H, -C=N, região de deformação angular
1585	N-Q, deformação axial de quinona-nitrogênio
1495	N-B, deformação axial de benzeno-nitrogênio
1400-1240	C-N, região de deformação axial p/aminas aromáticas
1220-500	C-H, região deformação axial simétrica C-H, região de deformação angular no plano e fora do plano destas ligações em anéis aromáticos

A protonação da esmeraldina e o desaparecimento ou diminuição da intensidade de pico em $\nu = 1380$ nm da banda quinóide é atribuído por alguns autores ao fato do próton induzir um spin não emparelhado, gerando um radical cátion de semiquinona [75, 82]. O método da comparação entre razões de um mesmo espectro, para picos das bandas benzenóides em relação às bandas quinóides foi utilizado para a avaliação do efeito do dopante e de outros materiais durante a síntese dos polímeros condutores.

Os deslocamentos Raman [171] para a polianilina mais importantes são: $\nu = 1493$ cm⁻¹ (segmentos quinóides), a $\nu = 1600$ cm⁻¹ (segmentos benzenóides). Quanto a forma da cadeia polimérica, em $\nu = 607$ cm⁻¹ a vibração está relacionada a um dos modos vibracionais do anel benzênico do polímero e a $\nu = 574$ cm⁻¹ é um modo relativo a formação de estrutura conhecida por fenazina, uma polianilina com ramificações, que pode ocorrer em casos de dopagem secundária, por CSA por exemplo [75, 82, 171]. Os filmes também tiveram avaliação de suas estruturas por espectro de FT-Raman, sendo possível observar que:

-A FIGURA 3. 16.a compara os espectros dos filmes de PANi-H₂SO₄ e PANi-H₂SO₄+LigS, onde as bandas entre 1600 e 1000 cm⁻¹ são destacados na Figura FIGURA 3. 16.b;

-Os picos em destaque na FIGURA 3. 16.b foram comparados com as bandas da mesma região para a LigS;

-As bandas referentes a LigS aparecem, conforme a comparação entre os espectros na FIGURA 3. 15 e na FIGURA 3. 16.b e há a possibilidade de corresponderem à incorporação de LigS no espectro para o polímero do filme PANi-

H₂SO₄+LigS. Parte das bandas abaixo de 1000 cm⁻¹ teve suas bandas alargadas da mesma forma que se observa nos respectivo FTIR.

Para os deslocamentos Raman de ligninas, tem-se na FIGURA 3. 15 os modos dos seguintes grupos funcionais:

- +2934 cm⁻¹ (referente a metóxidos, ligação C-H nos grupos metóxidos da siringila ou acetóxidos);
- +1599 cm⁻¹ (região de modos referentes às estruturas conjugadas de anéis aromáticos);
- +1454 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹(bandas de -CH₂ ou -CH₃ alifáticos em 1350 cm⁻¹ a 1850 cm⁻¹).

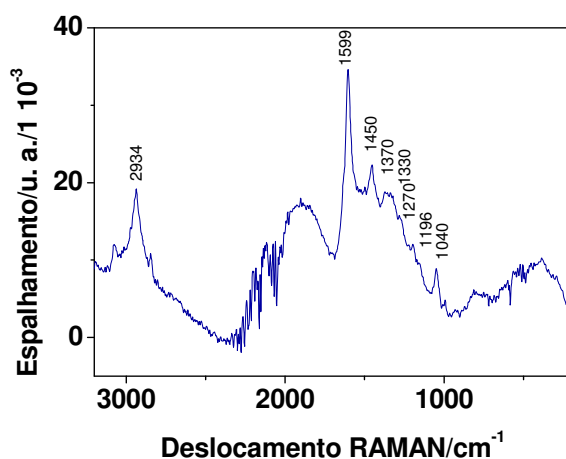
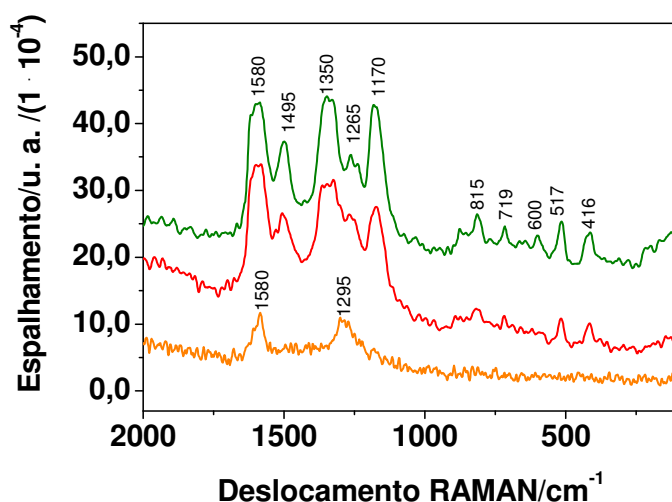
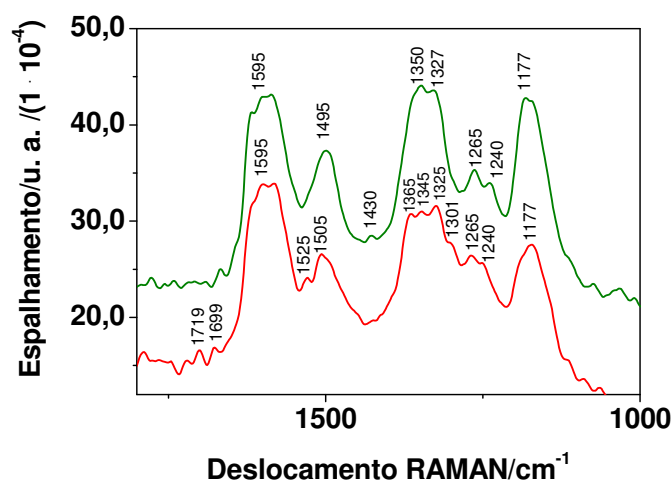


FIGURA 3. 15: FT-Raman, para LigS utilizada nas sínteses eletroquímicas e interfaciais, medida em potência de 70 mW para o laser. $\nu = 2934 \text{ cm}^{-1}$ (referente a metóxidos, ligação C-H nos grupos metóxidos da siringila ou acetóxidos); $\nu = 1599 \text{ cm}^{-1}$ (região de modos referentes às estruturas conjugadas de anéis aromáticos); $\nu = 1454 \text{ cm}^{-1}$, 1370 cm^{-1} (bandas de -CH₂ ou -CH₃ alifáticos em 1350 a 1850 cm⁻¹)

Os deslocamentos Raman observados nos espectros de PAni-H₂SO₄+LigS, sintetizada eletroquimicamente, que aparecem também no espectro de LigS são 1525 cm⁻¹ e 1365 cm⁻¹, que correspondem as bandas de -CH₂ ou -CH₃ alifáticos em 1350 a 1850 cm⁻¹ e 1719 cm⁻¹ e 1699 cm⁻¹, que correspondem aos modos dos grupos acetóxidos, conforme é apresentado na FIGURA 3.16.b.



(a)



(b)

FIGURA 3. 16: FT-Raman, PANi de sínteses eletroquímicas, medida em potência de 70 mW. a) comparação entre os espectros. b) destaque para as bandas dos polímeros comparados. ■ PANi-H₂SO₄; ■ PANi-H₂SO₄ + LigS e ■ Grafite puro

Para efeito comparativo, foram realizadas sínteses interfaciais de PANi-H₂SO₄ e PANi-H₂SO₄ + LigS em interface Água/Benzeno, com a estequiometria Monômero: Oxidante (2:1). A comparação foi feita com base no espectro de FTIR e visava observar mudanças que poderiam ter por origem a incorporação de LigS à PANi. A FIGURA 3. 17 e a FIGURA 3. 18 mostram a evolução da síntese interfacial da PANi dopada com H₂SO₄ e H₂SO₄ + LigS.

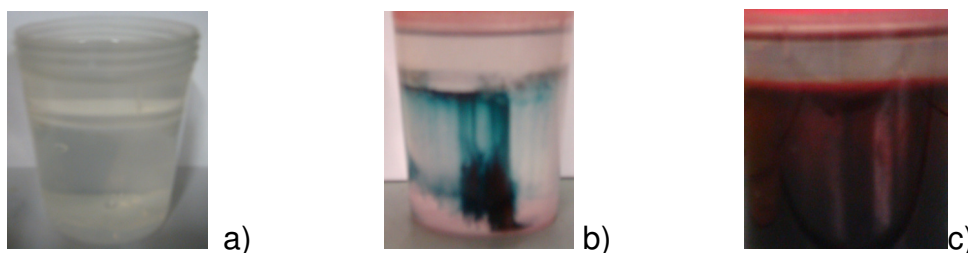


FIGURA 3. 17 : Síntese Interfacial de PANi-H₂SO₄ (Água/Benzeno), Razão Monômero: Oxidante (2:1). a) início; b) propagação; c) término, com destaque para a interface.

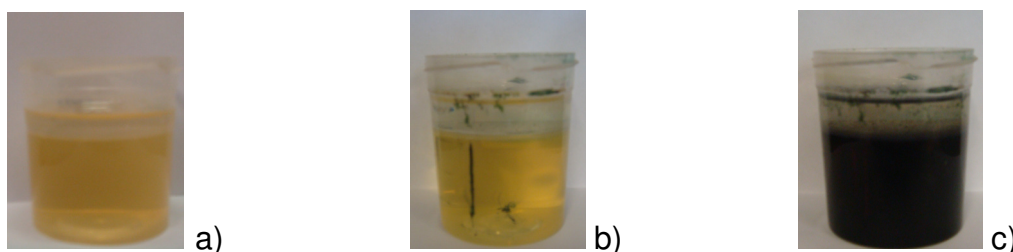


FIGURA 3. 18: Síntese Interfacial de PANi-H₂SO₄ +LigS (Água/Benzeno), Razão Monômero: Oxidante (2:1) a) início; b) propagação; c) término.

Oteve-se em ambos os casos a polianilina, sal de esmeraldina, que, após a separação de fases e uma filtragem de emulsão água/Benzeno/acetona, o qual foi seco para o uso posterior nas medidas espectroscópicas. Os espectros de FTIR da PANi-H₂SO₄ e PANi-H₂SO₄+LigS estão apresentados na FIGURA 3. 19.

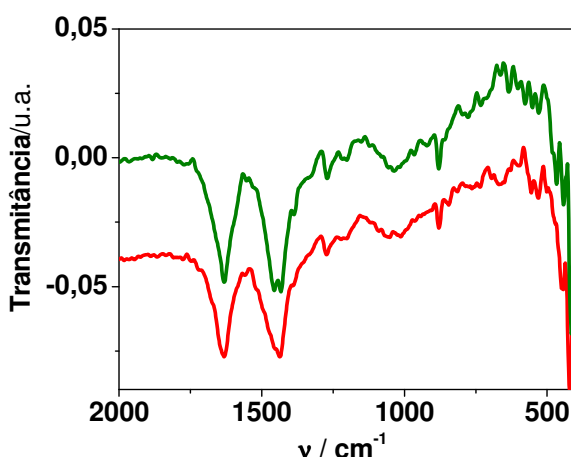


FIGURA 3. 19: FT- IR de PANi obtida por Síntese Interfacial de ■ PANi-H₂SO₄, ■ PANi-H₂SO₄ + LigS. Meio de síntese: razão monômero: oxidante 2: 1 (mol: mol), Interface Água /Benzeno, Oxidante: Persulfato de Amônio

Observa-se que, para a PAni-H₂SO₄, o valor de $\Gamma = 0,48$ e para ao polímero de PAni-H₂SO₄ - LigS o valor desta razão é $\Gamma = 0,40$. O resultado assemelha-se ao obtido na síntese voltamétrica, que indica a possibilidade de formação da PAni com incorporação de LigS. Há uma proporção menor de estado quinóide par o material sintetizado na presença de LigS.

A seção apresentada acima corresponde ao desenvolvimento e caracterização espectroscópica dos sensores de filme de PAni com LigS para detecção de íons Cr⁶⁺. Estes sensores foram comparados aos eletrodos de pasta de carbono modificados com LigS. Antes de executar tal comparação, os eletrodos de pasta de carbono foram caracterizados conforme as seções 3.4.1 e 3.4.2 e os parâmetros definidos nestas seções utilizados nas seções 3.4.3 a 3.4.7 para os íons Cu²⁺ e Cr⁶⁺.

3.4- Experimentos Eletroquímicos

3.4.1-Voltametrias Cíclicas da Pasta de Carbono para diferentes proporções de Óleo Mineral em pH = 4,5

A TABELA 3. 5 corresponde aos valores de Corrente de Pico (I_p) e Potencial de Pico (E_p) dos experimentos para escolha da proporção de óleo (g:o, razão de grafite : óleo), com os respectivos desvios padrões, s_{I_p} e s_{E_p} . O pó de grafite utilizado foi o GR 01.

TABELA 3. 5: Potencial de pico (E_p) e corrente de pico (I_p) obtidos por voltametria cíclica dos eletrodos de pasta de carbono, em contato com solução de tampão acetato, $[NaAc] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. $[Cu^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Razão g:o	E_p/V	s_{E_p}	$I_p/\mu A$	s_{I_p}
85:15	0,241	$\pm 0,007$	2,52	0,60
75:25	0,244	$\pm 0,003$	2,44	0,10
60:40	0,236	$\pm 0,007$	2,35	0,09

Não há diferença significativa no sinal, porém para o manuseio do material há alguns pontos a salientar. Pouco óleo como material aglutinante dificultaria a adesão entre o material modificador e o pó de grafite. Por outro lado,

muito óleo prejudica a condutividade do compósito. Como o pó de grafite será misturado com AHT e LigS, para os estudos comparativos com íons dos dois materiais em relação a íons Cu^{2+} , o valor de razão grafite: óleo = 75:25 foi escolhido para a pasta de carbono pura e a razão 70:25:5 para as pastas modificadas, já que se espera manter a mesma razão de óleo para todos os eletrodos e avaliar tais modificadores.

3.4.2- Pastas de Carbono Modificadas

Os materiais modificadores, conforme as referências bibliográficas [47-67], AHT e LigS, podem influenciar na concentração de íons metálicos livres em águas naturais. A possibilidade do uso destes materiais foi testada por VPD em concentrações muito baixas e tempos de acúmulo (t_{ACUM}) de sinal muito alto (10 min) para cada um dos eletrodos modificados com AHT e com LigS. O que se verifica é que tanto a LigS quanto o AHT em suas respectivas pastas de carbono modificadas, PC+LigS e PC+AHT, melhoram significativamente os resultados, chegando a valores de corrente de pico de 8 até 15 vezes maiores, para concentrações baixas de íons Cu^{2+} , da ordem de $10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$.

A FIGURA 3. 20 corresponde a estes resultados pela técnica VPD com tempo de acúmulo de 10 min e altura de pulso (z_E) de 25 mV e PC+LigS. Há um aumento de área com a adição de LigS à pasta devido a hidrofiliabilidade da macromolécula, o que aumenta o valor do pico registrado, para baixas concentrações de Cu^{2+} . Esta técnica é muito melhor analiticamente que a técnica de voltametria cíclica e por isso foi escolhida para os planejamentos fatoriais.

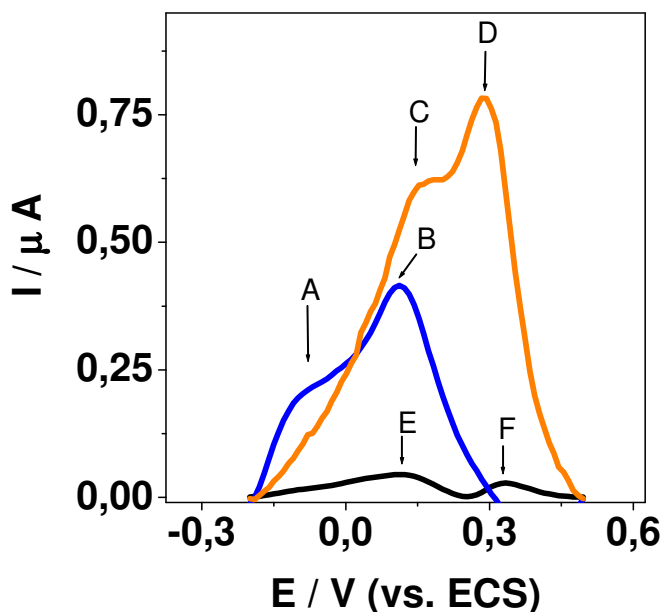


FIGURA 3. 20: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+AHT, em contato com solução de tampão acetato, $[NaAc] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{ion} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , $pH = 4,5$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 10 \text{ min}$, $[Cu^{2+}] = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$. ■ PC pura; ■ PC+AHT; ■ PC+LigS. Legendas: A= dessorção de Cu^+ de hidroxilas do AHT; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios carboxílicos salicílicos e sítios fenólicos do AHT; C= dessorção de Cu^{2+} em sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; D= dessorção de Cu^{2+} de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados; E = dessorção de Cu^{2+} de sítios carboxílicos e hidroxílicos na superfície do pó de grafite; F = dessorção de íons Cu^{2+} de sítios quinóides superficiais do pó de grafite.

O pico A corresponde a dessorção de íons Cu^+ para os AHT ligados a hidroxilas. O pico B corresponde ao processo de dessorção de Cu^{2+} nos sítios externos da molécula de AHT, constituídos de grupos carboxilados e fenólicos. O pico C corresponde ao potencial de dessorção para íons Cu^{2+} de grupos metoxilados sulfonados ligados a estrutura aromática da LigS (guaiacilas e siringilas), conforme observado na eletrooxidação de lignina por MILCZAREK [66].

O pico D em estruturas quinóides associados a estes grupos, na presença de grupos ortometoxilados tem seu potencial reduzido, devido ao carbono sp^3 destes grupos ligados ao anel aromático, facilitando a interação com os íons Cu^{2+} . O pico E corresponde a dessorção por grupos oxigenados da superfície do pó de grafite para íons Cu^{2+} . O pico F também é de adsorção dos íons Cu^{2+} em

estrutura quinóide, semelhante ao pico D, porém na superfície do pó de grafite da pasta de carbono.

A FIGURA 3. 21 apresenta os resultados para o eletrodo de PC+AHT em diferentes valores de I_p e z_E dos valores para I_p com a altura de Pulso e tempo de acúmulo para PC+AHT. Os resultados na FIGURA 3.20 e FIGURA 3.21 tiveram os respectivos valores de corrente de branco analítico descontados.

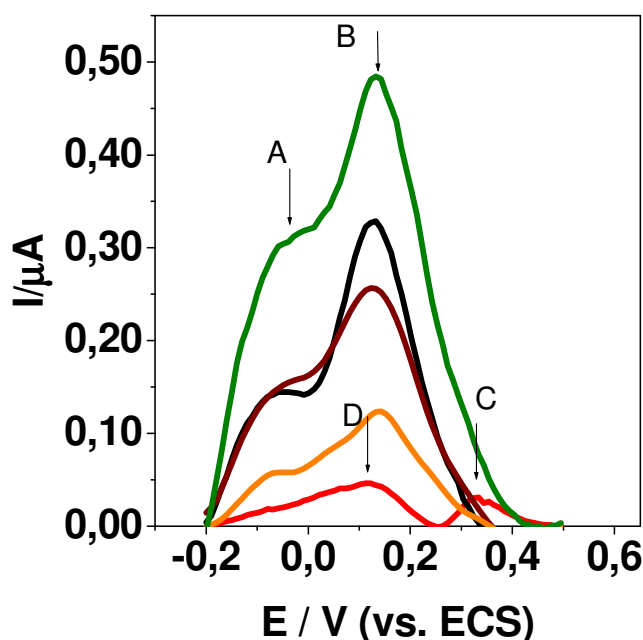


FIGURA 3. 21: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+AHT, em contato com solução de tampão acetato, $[NaAc] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{ion} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , $pH = 4,5$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $[Cu^{2+}] = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$, ■ PC pura ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 5 \text{ min}$), ■ PC+AHT ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 5 \text{ min}$), ■ PC+AHT ($z_E = 50 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 10 \text{ min}$), ■ PC+AHT ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 10 \text{ min}$), ■ PC+AHT ($z_E = 50 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 5 \text{ min}$). Legenda: A= dessorção de Cu^+ de hidroxilas da molécula de AHT; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios carboxílicos salicílicos e sítios fenólicos; C = dessorção de íons Cu^{2+} de sítios quinóides superficiais do pó de grafite; D = dessorção de Cu^{2+} de sítios oxigenados carboxílicos e hidroxílicos presentes na superfície do pó de grafite.

Para o estudo apresentado na FIGURA 3. 21, observa-se que altos valores de t_{ACUM} associados a altos pulsos não possuem um valor maior de intensidade de pico. Isso pode estar relacionado ao equilíbrio de labilidade dos íons

cobre tender a irreversibilidade em tempos muito longos de deposição. A FIGURA 3. 22 apresenta o mesmo estudo para eletrodos modificados com LigS.

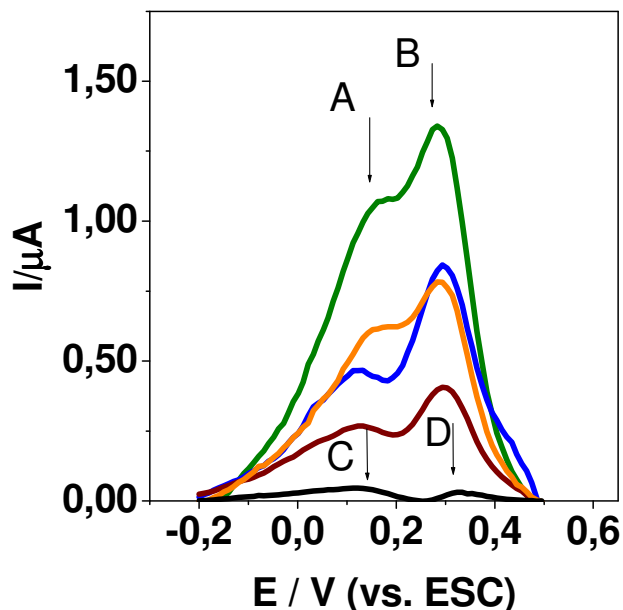


FIGURA 3. 22: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[NaAc] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{ion} = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , (HAc/NaAc), $pH = 4,5$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$, $[Cu^{2+}] = 10^{-9} \text{ mol L}^{-1}$ ■ PC pura ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 5 \text{ min}$), ■ PC+LigS ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 5 \text{ min}$), ■ PC+LigS ($z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 10 \text{ min}$), ■ PC+LigS ($z_E = 50 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 5 \text{ min}$), ■ PC+LigS ($z_E = 50 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 10 \text{ min}$). Legendas: A= dessorção de Cu^{2+} em sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados; C = dessorção de Cu^{2+} de sítios carboxílicos e hidroxílicos na superfície do pó de grafite; D = dessorção de íons Cu^{2+} de sítios quinóides superficiais do pó de grafite.

No caso da FIGURA 3. 22, observa-se que o aumento do t_{ACUM} , deve-se aumentar z_E e isso se observa pela intensidade dos picos quando $z_E = 25 \text{ mV}$, $t_{ACUM} = 10 \text{ min}$, onde após um aumento em duas vezes em z_E , o eletrodo apresenta um bom comportamento de aumento de intensidade de sinal para o aumento simultâneo de z_E e t_{ACUM} . Para a constatação deste comportamento, utilizou-se da avaliação de variáveis por planejamento fatorial.

3.4.3- Avaliação das Variáveis

Utilizou-se de planejamentos fatoriais para a avaliação das variáveis que alteram o comportamento dos eletrodos modificados. Neste sentido foram utilizados planejamentos fatoriais, em duas concentrações diferentes:

$$[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1} \text{ e } [\text{Cu}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}.$$

Para cada um dos diferentes materiais modificadores (PC+AHT) e PC+LigS) foram estudados o tempo de acúmulo e a altura de pulso nas medidas de Voltametria Diferencial de Pulso. Além disso, foi comparado o efeito do modificador, isto é, foi introduzido como nível (-) o eletrodo de pasta de carbono sem modificador para servir de base de comparação para o nível (+), isto é, o eletrodo de PC com modificador, conforme está ilustrado na TABELA 3. 6.

No PLF01 e PLF04 foi estudado o comportamento dos filmes modificados com AHT, enquanto que no PLF02 e PLF05 foi estudado o comportamento dos eletrodos de PC+LigS. Finalmente, estes resultados foram comparados entre sí, ou seja, a comparação entre PC+AHT e PC+LigS, no PLF03 e PLF06.

TABELA 3. 6: Matrizes de Planejamento para $[\text{Cu}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $[\text{Cu}^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Abreviatura: PLF = Planejamento Fatorial.

1 . 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹								
PLF01			PLF02			PLF03		
	(-)	(+)		(-)	(+)		(-)	(+)
1	PC	PC+AHT	1B	PC	(PC+LigS)	1C	(PC+AHT)	(PC+LigS)
2	60 s	180 s	2	60 s	180 s	2	60 s	180 s
3	25 mV	50 mV	3	25 mV	50 mV	3	25 mV	50 mV
4 . 10 ⁻⁸ mol L ⁻¹								
PLF04			PLF05			PLF06		
	(-)	(+)		(-)	(+)		(-)	(+)
1	PC	PC+AHT	1B	PC	(PC+LigS)	1C	(PC+AHT)	(PC+LigS)
2	60 s	180 s	2	60 s	180 s	2	60 s	180 s
3	25 mV	50 mV	3	25 mV	50 mV	3	25 mV	50 mV

TABELA 3. 7: Experimentos utilizados nos PLF 01 a PLF 06.

		PC+AHT							
		$I_{pmax} / \mu A$							
$[Cu^{2+}] / mol L^{-1}$	$t_{acum} = 60s$				$t_{acum} = 180s$				
	25mV	s_{ip}	50mV	s_{ip}	25mV	s_{ip}	50mV	s_{ip}	
$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,693	0,074	1,010	0,106	0,702	0,035	0,760	0,057	
$4,0 \cdot 10^{-8}$	0,728	0,047	1,204	0,033	2,083	0,104	1,289	0,085	
		PC+LS							
		$I_{pmax} / \mu A$							
$[Cu^{2+}] / mol L^{-1}$	$t_{acum} = 60s$				$t_{acum} = 180s$				
	25mV	s_{ip}	50mV	s_{ip}	25mV	s_{ip}	50mV	s_{ip}	
$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,939	0,019	1,145	0,007	0,678	0,041	1,034	0,079	
$4,0 \cdot 10^{-8}$	2,010	0,127	1,323	0,032	0,479	0,896	1,340	0,090	
		PC							
		$I_{pmax} / \mu A$							
$[Cu^{2+}] / mol L^{-1}$	$t_{acum} = 60s$				$t_{acum} = 180s$				
	25mV	s_{ip}	50mV	s_{ip}	25mV	s_{ip}	50mV	s_{ip}	
$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,141	0,003	0,250	0,006	0,133	0,010	0,293	0,004	
$4,0 \cdot 10^{-8}$	0,655	0,033	0,658	0,016	0,224	0,037	0,347	0,009	

Os resultados para o PLF01 estão apresentados na TABELA 3. 8 e o resultado do cálculo dos efeitos está apresentado na TABELA 3. 10.

TABELA 3. 8: Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF01.

		Efeitos							
		Fator							
			1	2	3	12	13	23	123
I_p	s_i^2	Ensaio	Variável Codificada						
0,141	1,00E-05	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
0,607	3,90E-05	2	1	-1	-1	-1	-1	1	1
0,133	9,70E-05	3	-1	1	-1	-1	1	-1	1
0,55	6,12E-04	4	1	1	-1	1	-1	-1	-1
0,25	3,90E-03	5	-1	-1	1	1	-1	-1	1
0,749	0,00208	6	1	-1	1	-1	1	-1	-1
0,838	1,28E-04	7	-1	1	1	-1	-1	1	-1
0,609	3,78E-04	8	1	1	1	1	1	1	1

s= 3,0E-02

TABELA 3. 9: Resultados dos experimentos utilizados no PLF01.

	Experimentos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
$i_{pmax}/\mu A$	0,141	0,607	0,133	0,550	0,250	0,749	0,838	0,609
$s=[(\sum v'_i s_i^2)/v']^{0,5}$	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029	0,029

TABELA 3. 10: Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF01.

Efeitos							
Média (\bar{x})	1	2	3	12	13	23	123
4,84E-01	2,88E-01	0,96E-01	2,54E-01	-1,95E-01	-1,53E-01	1,28E-01	-1,70E-01

A partir dos resultados ilustrados na TABELA 3. 9 e do cálculo dos efeitos, apresentados na TABELA 3. 10, percebe-se que, de uma forma geral, a corrente de pico para os eletrodos modificados são sempre maiores do que para o eletrodos de PC puros, o que é um resultado esperado. Por outro lado, a interação dos efeitos tipo de eletrodo (1) e tempo de acúmulo (2) e tipo de eletrodo (1) e amplitude de pulso (3) são negativos. Estes dados são relevantes, uma vez que o t_{ACUM} é menor que 5 minutos em uma concentração 10 vezes maior que as dos experimentos apresentados nas FIGURAS 3.20 a 3.22. Para o experimento 7 da TABELA 3. 8, observa-se que para o eletrodo de PC puro medido com 180 s de tempo de acúmulo e 50 mV de amplitude de pulso há uma de corrente de pico elevado. Os resultados dos efeitos calculados estão representados FIGURA 3. 23.

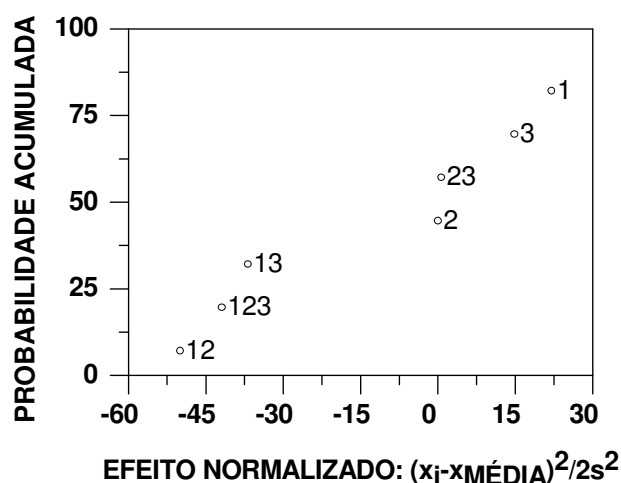


FIGURA 3. 23: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para PLF01 (PC+AHT [+] e PC [-]), $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

TABELA 3. 11: Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF02.

Ip	s _i ²	Ensaio	Efeitos							
			Fator	1	2	3	12	13	23	123
			Variável Codificada							
0,141	1,01E-05	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	
0,939	3,60E-04	2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	
0,133	9,70E-05	3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
0,678	1,68E-03	4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	
0,25	3,90E-05	5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
1,145	0,00005	6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	
0,293	1,80E-05	7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
1,034	6,27E-03	8	1	1	1	1	1	1	1	

s= 3,3E-02

TABELA 3. 12: Resultados dos experimentos utilizados no PLF02.

	Experimentos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ipmax/μA	0,141	0,939	0,133	0,678	0,250	1,145	0,293	1,034
s = [(Σv _i s _i ²)/v] ^{0,5}	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037	0,037

Existe um aumento expressivo na corrente de pico quando a PC é modificado com LigS. Uma alteração no tempo de acúmulo não resulta em mudanças significativas na resposta, o que é observável tanto na FIGURA 3. 24 quanto na TABELA 3. 13. Finalmente, o efeito cruzado entre as variáveis que caracterizam a medida, isto é, tempo de acúmulo e amplitude de pulso, é pouco significativo quando comparado com os efeitos principais.

TABELA 3. 13: Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF02.

Efeitos							
Média (\bar{x})	1	2	3	12	13	23	123
5,76E-01	7,45E-01	-8,40E-02	2,08E-01	-1,02E-01	7,34E-02	5,02E-02	2,46E-02

É importante frisar que estes resultados do PLF02 são diferentes daqueles descritos para o PLF01. Esta diferença pode ser atribuída às diferentes cinéticas de complexação dos íons Cu²⁺ em AHT e LigS.

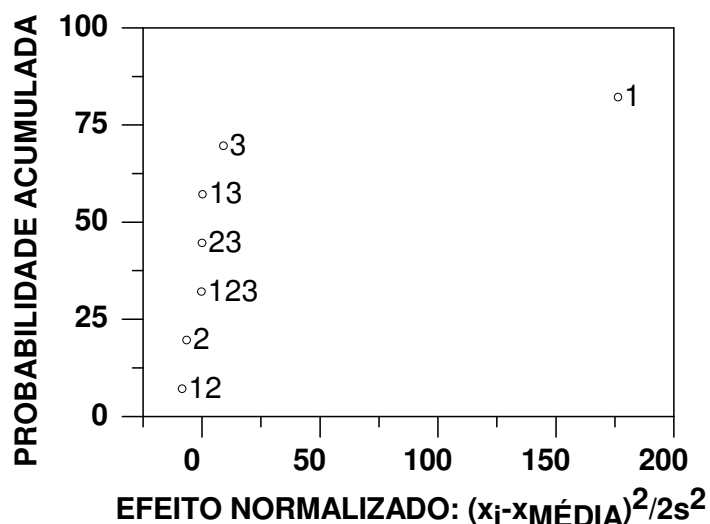


FIGURA 3. 24: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para o PFL02 (PC+LigS [+] e PC [-]), $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Ao compararmos os eletrodos modificados com AHT e LigS, na TABELA 3. 12 e TABELA 3. 13 , observou-se que o último modificador supera o primeiro, sendo que, em baixo valor de t_{ACUM} , o sinal dos eletrodos apresenta um melhor desempenho e em alto valor de Z_E , há também melhora significativa, apresentada nos gráficos da FIGURA 3. 25.

TABELA 3. 14: Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF03.

Ip	s _i ²	Ensaio	Efeitos							
			Fator			12	13	23	123	
			1	2	3					
Variável Codificada										
0,693	5,51E-03	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	
0,939	3,60E-04	2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	
0,702	1,23E-03	3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
0,678	1,68E-03	4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	
1,01	1,13E-02	5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
1,145	5,0 E-05	6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	
0,76	3,20E-03	7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
1,034	6,27E-03	8	1	1	1	1	1	1	1	

s= 6,1E-02

TABELA 3. 15: Resultados dos experimentos utilizados no PLF03.

	Experimentos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ipmax	0,693	0,939	0,702	0,678	1,010	1,145	0,760	1,034
$s = [(\sum v_i s_i^2)/v]^{0,5}$	0,061	0,061	0,061	0,061	0,061	0,061	0,061	0,061

TABELA 3. 16: Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF03.

Efeitos							
Média (\bar{x})	1	2	3	12	13	23	123
8,7E-01	1,6E-01	-1,5E-01	2,34E-01	-0,33E-01	0,47E-01	-0,27E-01	1,0E-01

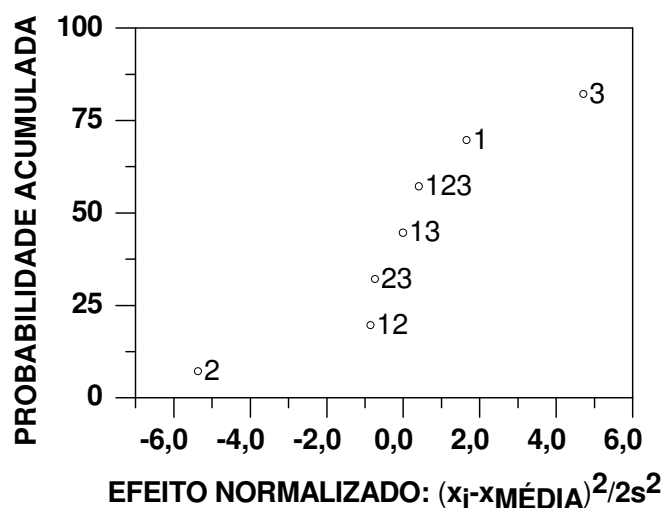


FIGURA 3. 25: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para o PLF03 (PC+LigS[+] e PC+AHT[-]), $[Cu^{2+}] = 1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

Os gráficos de Pareto apresentam os efeitos em termos de probabilidade acumulada. Observou-se que para um aumento no sinal, os efeitos de maior contribuição para o PLF01 são a modificação com AHT (1) e o aumento de pulso (3). Para o PLF 02, o efeito mais significativo foi a modificação com LigS.

Para o PLF 03, em que os modificadores são comparados, o uso de LigS e aumento de pulso tem maior contribuição para o aumento de sinal. O eletrodo modificado com LigS apresenta menor desempenho em relação ao AHT para uma variação no efeito 2 (t_{ACUM}), mantendo a altura de pulso (z_E) constante e no nível (-).

A TABELA 3. 17 resume todos os contrastes calculados. Cada planejamento possui doze contrastes que corresponderia às arestas de um cubo, tendo como vértices os níveis do planejamento. Em cinza, aqueles contrastes de um referido planejamento em que houve um ganho de intensidade de sinal. Em laranja, aqueles que se referem às perdas de intensidade de sinal. Em branco, os contrastes cujas perdas ou ganhos não foram significativos.

TABELA 3. 17: Cálculo dos Contrastes para PLF01, PLF02 e PLF03.

Planejamento			PLF01	PLF02	PLF03
Contraste	Nível Superior	Nível Inferior	Valor Obtido		
1	[+ + -]	[+ - -]	0,01	-0,26	-0,26
2	[+ + -]	[- + -]	0,57	0,55	-0,02
3	[+ - -]	[- - -]	0,55	0,80	0,25
4	[- + -]	[- - -]	-0,01	-0,01	0,01
5	[+ - +]	[+ - -]	0,32	0,21	0,21
6	[- - +]	[- - -]	0,11	0,11	0,32
7	[+ - +]	[- - +]	0,76	0,90	0,14
8	[+ + +]	[+ - +]	-0,25	-0,11	-0,12
9	[- + +]	[- - +]	0,04	0,04	-0,25
10	[+ + +]	[- + +]	0,47	0,74	0,27
11	[+ + +]	[+ + -]	0,06	0,36	0,36
12	[- + +]	[- + -]	0,16	0,16	0,06
$s = [(\sum v_i s_i^2) / v]^{0,5}$			0,029	0,037	0,061

Os contrastes apontam também as principais tendências dos eletrodos estudados. Para PLF 01, o maior contraste está entre [+ - +] (1,01 μ A) e [- - +] (0,25 μ A), contraste 7, o que indica os melhores resultados para a modificação com AHT com pequeno t_{ACUM} maior z_E , com maior sensibilidade da modificação do eletrodo em relação ao eletrodo sem modificação.

O mesmo ocorre com PLF 02 para [+ - +] (1,15 μ A) e [- - +] (0,25 μ A), contraste 7, lembrando que o pico mais intenso para PC+LigS ocorre a 240 mV enquanto que o do PC+AHT ocorre em 180mV. A comparação principal é com a altura de pico.

Quando comparados em PLF 03 uma nova característica aparece. Os contrastes de maior valor agora são aqueles entre [+ + +] (1,03 μ A) e [- + +] (0,76 μ A), contraste 10, o que indica que a modificação com LigS apresenta melhores resultados que aquela com AHT quando usa valores grandes de t_{ACUM} e

z_E. Esta característica já tinha sido apontada pelos esquemas e gráficos FIGURA 3.23 à FIGURA 3. 25. Em relação às tabelas de cálculos de contrastes apresentadas acima, há ainda alguns cálculos interessantes. No caso de PC, o tempo de acúmulo quase não influencia na resposta, enquanto que a variação do tamanho de Pulso para um mesmo tempo de acúmulo gera um aumento médio de 0,30 μA no sinal com relação ao nível inferior, ou cerca de duas vezes o valor do nível [- - -].

Já o uso dos materiais modificadores leva a um aumento de 0,76 a 0,90 μA ou de 4,5 a 6 vezes o valor do nível [- - -]. O aumento em 3 vezes do tempo de acúmulo em PLF03 levou a um aumento de 2 vezes no sinal acumulado, indicando que tempos maiores diminuem a sensibilidade do eletrodo. Para avaliar se estes aumentos ocorrem também através de uma faixa de concentração, os mesmos cálculos foram realizados para uma concentração de [Cu²⁺] = 4 · 10⁻⁸ mol L⁻¹.

Observou-se para PLF04 (TABELA 3. 23, TABELA 3. 19, FIGURA 3. 26 e) que a modificação usando AHT tem desempenho parecido em relação a diversos efeitos, exceto os efeitos 12 e 123. Para o efeito 12, a contribuição é negativa, o que se deve ao fato que o aumento do tempo de acúmulo satura a LigS que possui estrutura molecular e um número de grupos funcionais hidrofílicos diferentes do AHT.

TABELA 3. 18: Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF04.

I _p	s _i ²	Ensaio	Efeitos							
			Fator			12	13	23	123	
			1	2	3					
Variável Codificada										
0,655	1,09E-03	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	
0,728	5,48E-03	2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	
0,224	1,37E-03	3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
2,083	1,08E-02	4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	
0,658	2,56E-04	5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
1,204	1,09E-03	6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	
0,347	8,10E-05	7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
1,289	7,23E-03	8	1	1	1	1	1	1	1	

s = 5,9E-02

TABELA 3. 19: Resultados dos experimentos utilizados no PLF04.

	Experimentos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
I _{pmax} /μA	0,655	0,728	0,224	2,083	0,658	1,204	0,347	1,289
s = [(Σv _i s _i ²)/v] ^{0,5}	0,059	0,059	0,059	0,059	0,059	0,059	0,059	0,059

TABELA 3. 20: Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF04.

Efeitos							
média	1	2	3	12	13	23	123
8,98E-01	8,55E-01	1,75E-01	-4,83E-02	5,46E-01	-1,11E-01	-2,88E-01	-3,48E-01

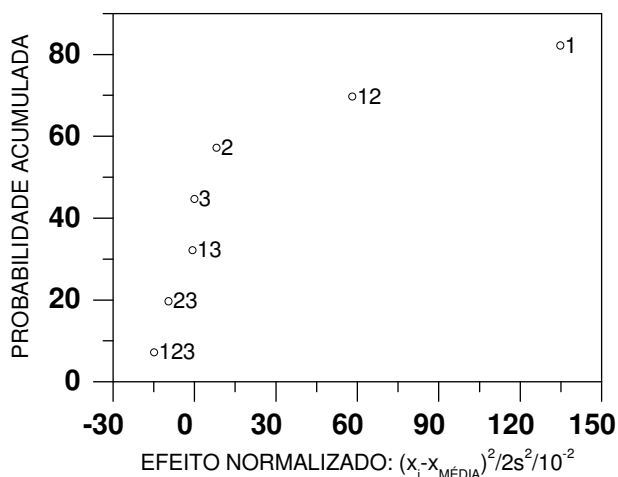


FIGURA 3. 26: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para o PLF04 (PC+AHT [+], PC [-]), $[Cu^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

O AHT sofre menos efeito do tempo de acúmulo devido à estrutura mais envelhada para a molécula em solução com pH= 4,5. Essa conformação envelhada reduz o número de sítios disponíveis na superfície da molécula. Os efeitos 1 e 12 são os de maior contribuição para o aumento de sinal. Esse aumento, para $[Cu^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$, que a modificação associada ao aumento de tempo de acúmulo contribui positivamente para o aumento de sinal, em virtude do aumento de concentração de analito. O aumento de pulso (3) não teve tanta significância após o aumento de concentração. Isto se deve a cinética reversível de adsorção de Cu^{2+} em AHT.

Para o PLF05 (TABELA 3. 21, TABELA 3. 22, TABELA 3. 23 e FIGURA 3. 16), o efeito de maior contribuição ao sinal está na modificação com LigS, seguido dos efeitos 23 e 123, sendo que o aumento de t_{ACUM} , isoladamente, diminui a intensidade de sinal. Isto significa que a modificação com LigS, quando

associada ao aumento do tempo de acúmulo e da altura de pulso, aumentam a intensidade do sinal.

TABELA 3. 21: Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF05.

Ip	s _i ²	Ensaio	Efeitos							
			Fator							
			1	2	3	12	13	23	123	
			Variável Codificada							
0,655	1,09E-03	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	
2,01	1,61E-02	2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	
0,224	1,82E-06	3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
0,479	3,03E-03	4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	
0,658	2,56E-04	5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
1,323	1,02E-03	6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	
0,347	8,10E-05	7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
1,34	8,10E-03	8	1	1	1	1	1	1	1	

s= 6,1E-02

TABELA 3. 22: Resultados dos experimentos utilizados no PLF05.

	Experimentos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ipmax	0,655	2,010	0,224	0,479	0,658	1,323	0,347	1,340
s = [(Σv _i s _i ²)/v] ^{0,5}	0,061	0,061	0,061	0,061	0,061	0,061	0,061	0,061

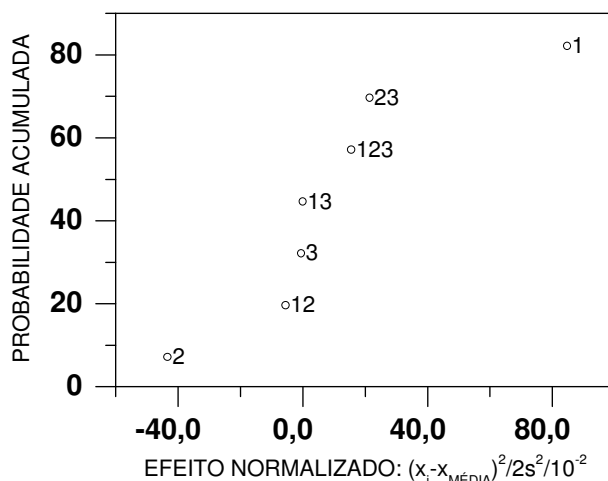


FIGURA 3. 27: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para o PLF05 (PC+LigS [+] e PC [-]), $[Cu^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

TABELA 3. 23: Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF05.

Efeitos							
média	1	2	3	12	13	23	123
8,79E-01	4,79E-01	-5,64E-01	7,45E-02	-1,93E-01	1,20E-02	4,17E-01	3,57E-01

O PLF 06 (TABELA 3. 24, TABELA 3. 25, TABELA 3. 26, FIGURA 3. 28) compara a modificação com LigS com a modificação usando AHT, observou-se que o desempenho é parecido em relação a diversos efeitos, exceto os efeitos 12 e 123. Para o efeito 12, a contribuição é negativa, o que se deve ao fato que o aumento do tempo de acúmulo alto satura a LigS, que possui estrutura molecular e um número de grupos funcionais hidrofílicos diferentes do AHT.

TABELA 3. 24: Variáveis codificadas dos experimentos utilizados no PLF06.

Ip	s _i ²	Ensaio	Efeitos							
			Fator	1	2	3	12	13	23	123
			Variável Codificada							
0,728	2,21E-03	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	
2,01	1,61E-02	2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	
2,083	1,08E-02	3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	
0,479	3,03E-03	4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	
1,204	1,09E-03	5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	
1,323	1,02E-03	6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	
1,289	7,23E-03	7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	
1,34	6,24E-03	8	1	1	1	1	1	1	1	

s= 7,73E-02

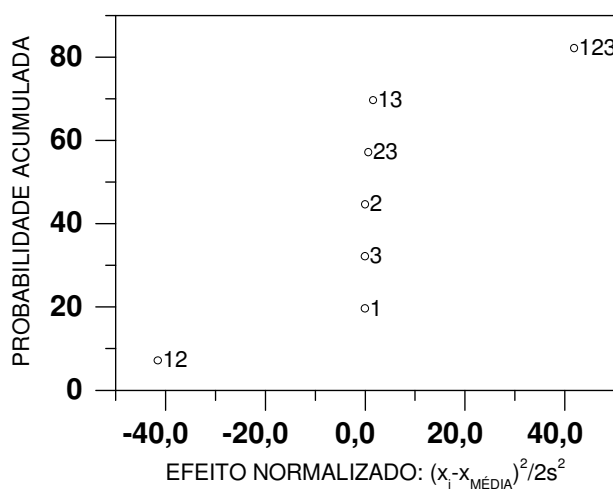


FIGURA 3. 28: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal para o PLF 06 (PC+LigS [+] e PC+AHT [-]), [Cu²⁺] = 4 · 10⁻⁸ mol L⁻¹.

O AHT sofre menos efeito do tempo de acúmulo devido à estrutura mais envelhada para este pH e devido a cinética de complexação diferente e de caráter mais reversível que da cinética da LigS nas condições de trabalho. Para o efeito 123, a contribuição é positiva justamente pela compensação que o aumento de pulso traz para o aumento do tempo de acúmulo.

TABELA 3. 25: Resultados dos experimentos utilizados no PLF06.

	Experimentos							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ipmax	0,73	2,01	2,08	0,48	1,20	1,32	1,29	1,34
$s = [(\sum v_i^2 s_i^2) / v]^{0,5}$	7,73E-02	7,73E-02	7,73E-02	7,73E-02	7,73E-02	7,73E-02	7,73E-02	7,73E-02

TABELA 3. 26: Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF06.

Efeitos							
média	1	2	3	12	13	23	123
1,31E+00	-3,80E-02	-1,85E-02	-3,60E-02	-7,39E-01	1,23E-01	6,95E-02	7,05E-01

Os contrastes estão apresentados na TABELA 3. 27 com fundo distinto da cor do papel. Em cinza, aqueles em que houve um ganho de sinal. Em laranja, aqueles que se referem às perdas de intensidade de sinal.

TABELA 3. 27: Cálculo dos Contrastes para PLF04, PLF05 e PLF06.

Planejamento			PLF04	PLF05	PLF06
Contraste	Nível Superior	Nível Inferior	Valor Obtido		
1	[+ + -]	[+ - -]	1,356	-1,531	-1,531
2	[+ + -]	[- + -]	1,859	0,255	-1,604
3	[+ - -]	[- - -]	0,073	1,355	1,283
4	[- + -]	[- - -]	-0,431	-0,431	1,356
5	[+ - +]	[+ - -]	0,476	-0,688	-0,688
6	[- - +]	[- - -]	0,002	0,002	0,476
7	[+ - +]	[- - +]	0,546	0,665	0,119
8	[+ + +]	[+ - +]	0,086	0,017	0,017
9	[- + +]	[- - +]	-0,311	-0,311	0,086
10	[+ + +]	[- + +]	0,943	0,993	0,051
11	[+ + +]	[+ + -]	-0,794	0,861	0,861
12	[- + +]	[- + -]	0,123	0,123	-0,794
			$s = [(\sum v_i^2 s_i^2) / v]^{0,5}$ 0,055	0,062	0,079

Ao compararmos os resultados da TABELA 3. 17 (p.94) e da TABELA 3. 27 (p.99) para o eletrodo PC+AHT, a melhor combinação em relação à PC é a de Pulso alto e tempo de acúmulo baixo (contraste 2 PLF 01 e PLF 04), pois apresentou uma tendência crescente, aumentando em mais de 4 vezes no contraste de I_p com a concentração. (de 0,57 μA em PLF 01 a 1,839 μA em PLF04).

O contraste de número 10 (z_E alto e, t_{ACUM} alto) também apresentou um bom valor, de (0,47 μA em PLF02 e 0,943 μA em PLF 05). Para PC+LigS, os contrastes de número 3 (0,8 μA em PLF02 a 1,355 μA em PLF05), 10 (0,74 μA em PLF02 a 0,993 μA em PLF05) e 11 (0,36 μA em PLF02 a 0,86 μA em PLF05) foram os que tiveram o melhor aumento de I_p em relação à PC com o aumento da concentração. Tanto PLF04 quanto PLF 05 apresentam no contraste 10 um mesmo valor, o que implica que para z_E alto e, t_{ACUM} alto quando variadas em conjunto apresentam um valor alto de contraste.

Para a comparação entre os materiais modificadores, através do PLF 03 e PLF06, os resultados dos contrastes comprovam as observações anteriores.

Para o contraste 3, o aumento de sinal pelo acréscimo de LigS é maior que o aumento de sinal pelo acréscimo de AHT em t_{ACUM} baixo e z_E baixo. Os resultados do contraste 7 indicam que, para o aumento de concentração, há um aumento de sinal pelo aumento de pulso, quando comparando a modificação de LigS em relação a modificação com AHT.

O desempenho do eletrodo modificado com LigS aumenta com o aumento de t_{ACUM} e z_E , para o contraste 10. O aumento de desempenho do eletrodo modificado com LigS também surge quando for elevado o tempo de acúmulo e mantido baixa a altura de pulso. Para o contraste 8, o aumento do tempo de acúmulo em alturas de pulso alta e concentrações altas permite um melhor desempenho da LigS.

No entanto, quando comparados o eletrodo modificado com LigS e o eletrodo modificado com AHT, com a elevação do tempo de acúmulo e o aumento da concentração (contraste 2), mantendo o pulso de potencial baixo, o eletrodo de LigS teve um desempenho menor que o eletrodo de AHT em virtude da adsorção do analito em LigS ter cinética reversível mais lenta que em AHT.

Para o eletrodo modificado com AHT, o aumento do tempo de acúmulo, para experimentos realizados com maior altura de pulso, diminui o desempenho em virtude da cinética de equilíbrio (contraste 9). O desempenho do eletrodo modificado

com AHT diminui, em t_{ACUM} alto, Z_E alto, em concentrações maiores (contraste 12), sendo necessário que t_{ACUM} seja suficientemente baixo para haver o efeito esperado.

Ao observarmos nas concentrações de $1 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e $4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ os contrastes 7 e 10, verifica-se que para PLF04 e PLF05 há altas variações de I_p , sendo que para $[Cu^{2+}] = 4 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$ e contraste 10, as variações são praticamente de mesma magnitude. Escolheu-se como condição de estudo: $t_{ACUM}=180 \text{ s}$, $Z_E>50 \text{ mV}$, sendo o valor de 75 mV o escolhido, pois acima desse valor, há uma variação significativa do sinal para eletrodos de pasta de carbono com materiais semelhantes, conforme será apresentado nas próximas seções.

3.4.4- Eletrodos de Pasta de carbono e de PANi modificados com LigS na presença de íons Cu^{2+} em solução contendo KCl

Com o objetivo de avaliar o efeito da geometria no sinal analítico e da força iônica para valores próximos da força iônica de águas naturais, realizou-se estudos nas condições indicadas na TABELA 3. 28. A variação de intensidade do sinal analítico e sensibilidade é observada pela variação de altura de pulso de $Z_E = 25 \text{ mV}$ para um valor de $Z_E = 75 \text{ mV}$. Os gráficos apresentados na FIGURA 3. 29 à FIGURA 3. 33 correspondem às curvas de VPD e de calibração para os eletrodos de pasta de carbono e barra de grafite. Os valores dos ajustes foram extraídos da deconvolução dos picos das curvas originais.

TABELA 3. 28: Parâmetros utilizados para determinação de curvas de calibração de íons Cu^{2+} em solução com força iônica $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ em meio de KCl com o $pH=4,5$ controlado por tampão acetato (HAc/NaAc), $[NaAc] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$.

Eletrodo	E_i/V	E_f/V	E_d/V	t_{acum}/s	Z_E/mV
PC	-0,35	0,5	-0,35	180	25
PC+LigS	-0,35	0,5	-0,35	180	75
PC+LigS	-0,35	0,5	-0,35	180	25
GR	-0,35	0,5	-0,35	180	75

O eletrodo da FIGURA 3. 29 apresenta uma boa linearidade para a curva de calibração da FIGURA 3. 30, porém, conforme esperado, uma corrente de valor baixo.

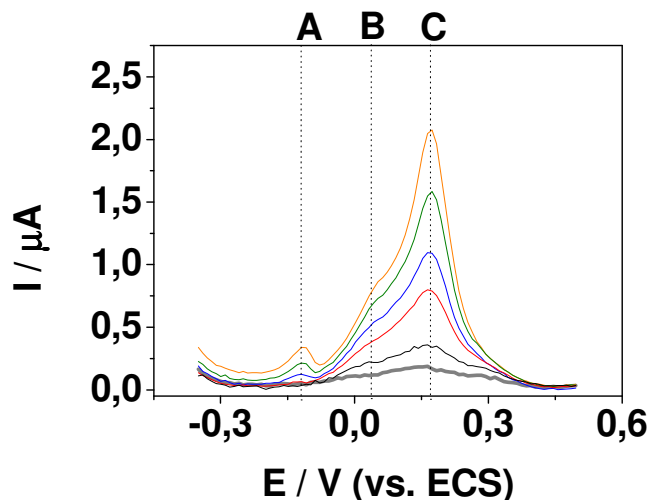


FIGURA 3. 29: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, (HAc/NaAc), pH = 4,5, para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 25 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A = dessorção de Cu^+ de sítios hidroxílicos e carboxílicos da superfície do pó de grafite e B = dessorção de Cu^{2+} de sítios hidroxílicos e carboxílicos da superfície do pó de grafite; C = dessorção de íons Cu^{2+} de sítios quinóides superficiais do pó de grafite.

Os picos A, B e C correspondem, respectivamente, dessorção de Cu^+ de grupos hidroxílicos e carboxílicos da superfície do pó de grafite (A), dessorção de Cu^{2+} de grupos hidroxílicos e carboxílicos da superfície do pó de grafite (B) a dessorção de Cu^{2+} de grupos quinóides na superfície do pó de grafite (C). O sinal desses eletrodos tem uma intensidade baixa, quando comparados com os eletrodos quimicamente modificados. Além disso, deseja-se, o aumento na intensidade do sinal e uma maior seletividade para íons Cu^{2+} .

O uso de LigS em pasta de carbono apresenta duas correntes de pico possíveis. A primeira em 40 mV e a segunda em 190 mV. O resultado utilizado para a curva analítica foi o de I_p em $E_p = 190 \text{ mV}$.

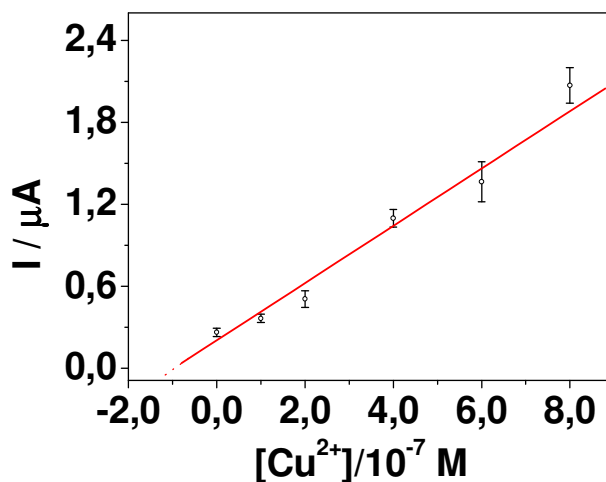


FIGURA 3. 30: Curva de calibração do eletrodo de PC, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,005 mol L⁻¹. $I_{\text{ion}}= 0,01\text{mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5, para íons Cu²⁺. $-0,35 < E < 0,5$ V. $E_d = -0,35$ V, $t_{\text{ACUM}} = 180$ s ; $z_E = 25$ mV; $v = 20$ mVs⁻¹.

Observa-se na FIGURA 3. 31 e na FIGURA 3. 33 um pico adicional D, antes do pico atribuído aos anéis fenil-propânicos da LigS. Tal pico pode corresponder aos grupos conjugados existentes na molécula de LigS. Na FIGURA 3. 33, com uma altura de pulso menor, $z_E = 25$ mV, o eletrodo PC+LigS apresenta no mesmo meio de análise o pico D, e um valor máximo de $[\text{Cu}^{2+}] = 8,0 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹.

A FIGURA 3. 32 apresenta a curva de calibração para os dados da FIGURA 3. 31 e a FIGURA 3. 34 apresenta a curva de calibração para os experimentos da FIGURA 3. 33. Observa-se que a linearidade para os dados com a maior altura de pulso é melhor.

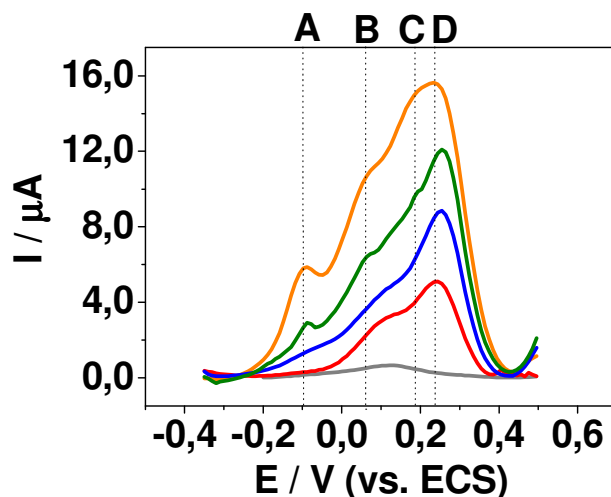


FIGURA 3. 31: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, (HAc/NaAc), pH = 4,5, para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A= dessorção de Cu^+ de sítios hidroxilas e sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu^{2+} de conjugações; D= dessorção de Cu^{2+} de sítios quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.

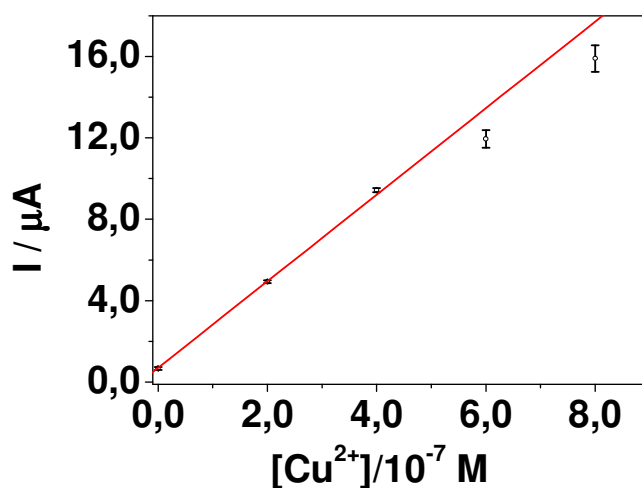


FIGURA 3. 32: Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5, para íons Cu^{2+} . $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

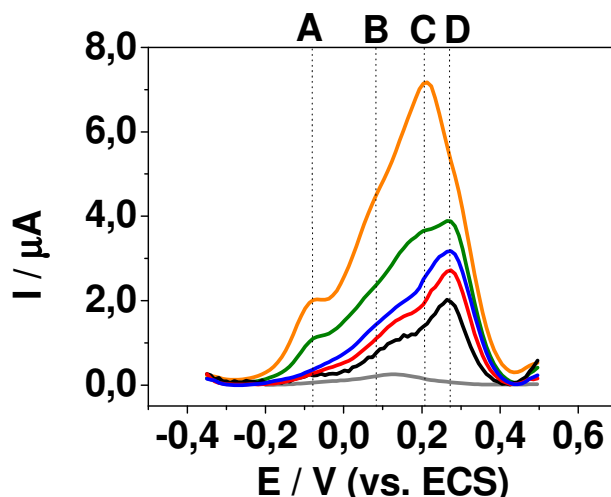


FIGURA 3. 33: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5, para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 25 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A= dessorção de Cu^+ de sítios hidroxilas e sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu^{2+} de conjugações; D= dessorção de Cu^{2+} de sítios quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.

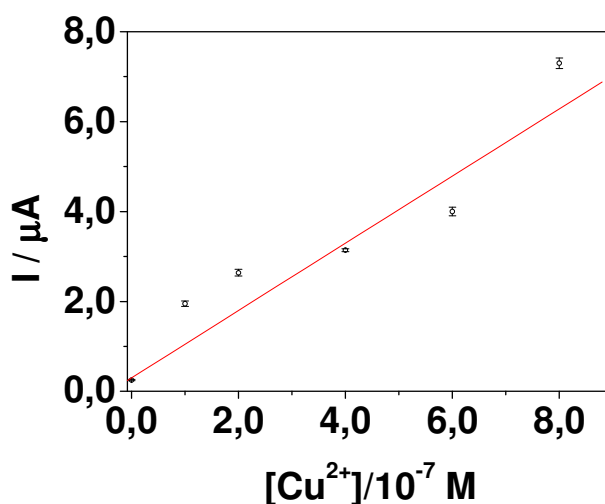


FIGURA 3. 34: Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5, para íons Cu^{2+} . $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 25 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

Para os eletrodos de grafite apresentados na FIGURA 3. 35 e na FIGURA 3. 36, observou-se um sinal analítico um pouco maior que o sinal obtido com o eletrodo de PC, para uma altura de pulso de 75 mV permitiram um aumento no valor de corrente de pico se comparado ao eletrodo de pasta de carbono pura.

Para uma melhor identificação dos picos do eletrodo PC+LigS e do eletrodo GR, reduziu-se a velocidade de varedura para 20% da original, sendo os resultados apresentados na FIGURA 3. 37 e na FIGURA 3. 38.

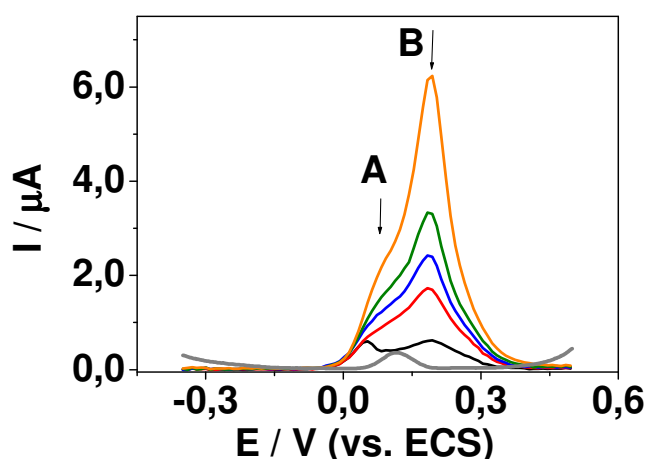


FIGURA 3. 35: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[NaAc] = 0,005 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{ion} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, $pH = 4,5$, para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{ACUM} = 180 \text{ s}$; $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A= dessorção de Cu^{2+} de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.

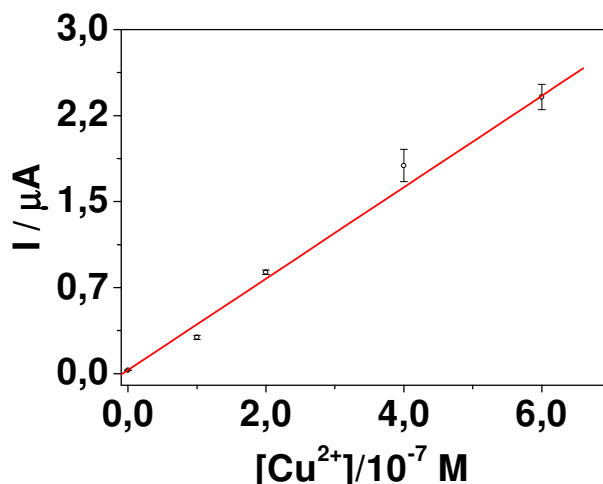


FIGURA 3. 36: Curva de calibração do eletrodo barra de grafite (GR), em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,005 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,01 mol L⁻¹, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5 para íons Cu²⁺. -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} =180 s; z_E = 75 mV; v =20 mVs⁻¹.

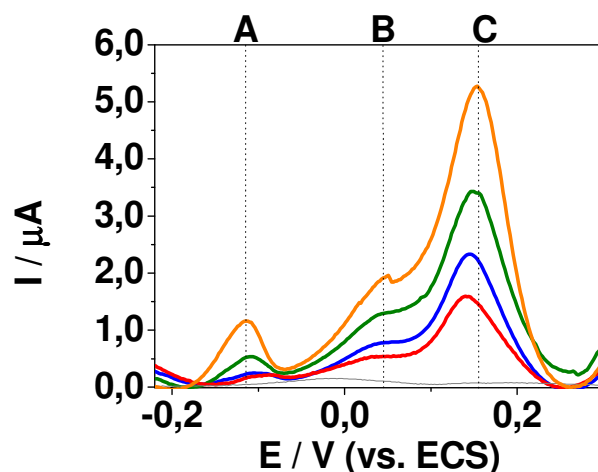


FIGURA 3. 37: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹. I_{ion} = 0,01 mol L⁻¹, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5, para íons Cu²⁺, ■ Branco; ■ 1,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 4,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 6,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ = 8,0 10⁻⁷ mol L⁻¹. -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} =180 s; E_d = -0,35 V, z_E = 75 mV; v = 4 mVs⁻¹. Legendas: A= dessorção de Cu⁺ de sítios hidroxilas e sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu²⁺ de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu²⁺ de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.

Com velocidades menores, a cinética de dessorção torna-se muito lenta, diminuindo a intensidade dos picos observados antes. Isso acontece tanto para o eletrodo PC+LigS quanto para o eletrodo GR.

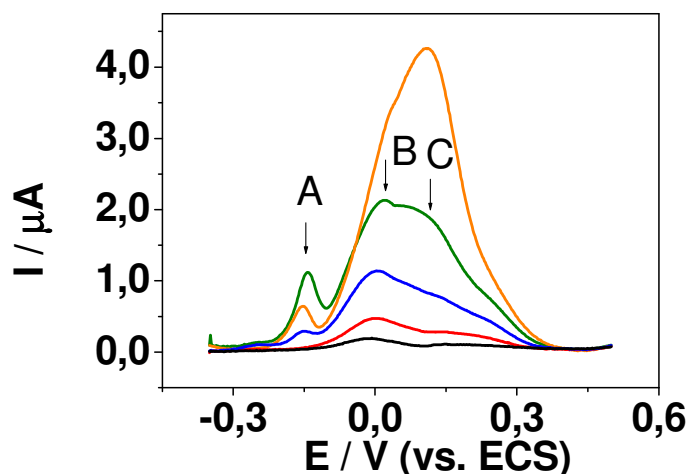


FIGURA 3. 38: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[NaAc] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{ion} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, (HAc/NaAc), pH = 4,5 para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{ACUM} = 180 \text{ s}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 4 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: A= dessorção de Cu^+ de sítios hidroxilas e sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; B= dessorção de Cu^{2+} de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu^{2+} de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.

Observou-se, para os VPD de íons Cu^{2+} em PC+LigS, três picos analíticos devido a diferentes estados de oxidação dos íons cobre e diferentes grupos ligantes da LigS. A diminuição da velocidade de varredura favoreceu o registro das correntes de pico, mas não houve um aumento substancial do módulo de tal corrente. O eletrodo de grafite $\phi = 0,5 \text{ mm}$ tem um comportamento mais estável que o de pasta de carbono devido a estabilidade dimensional e contato elétrico entre partículas mais eficiente.

A presença de íons cloreto contribui para que outros aquocomplexos de cobre, em especial de Cu^+ , sejam formados pela oxidação incompleta do depósito, o qual se deposita sobre a camada de $Cu(0)$ e de óxidos e hidróxidos de $Cu(II)$ possuindo, de acordo com GARCIA & ROLLEMBERG [172], os seguintes

potenciais, sobre barra de cobre para solução de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH: 1) $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(I) = -0,34 \text{ V}$; 2) $\text{Cu}(I)/\text{Cu}(II) = -0,11 \text{ V}$; 3) $\text{Cu}(II)/\text{Cu}(I) = -0,50 \text{ V}$ e 4) $\text{Cu}(I)/\text{Cu}(0) = -0,81 \text{ V}$, todos em relação ao eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Os depósitos de Cu^+ diminuem a sensibilidade dos eletrodos. As soluções contendo sulfato de cobre foram estudadas por serem as mais próximas das soluções usadas na indústria vinícola (cauda bordalesa).

3.4.5- Eletrodos para íons Cu^{2+} em solução contendo Na_2SO_4

As medidas nestes casos, tiveram como solução de eletrólito suporte com força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , tamponadas a $\text{pH}=4,5$ com tampão acetato, com concentração de acetato de sódio, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Em cada concentração, foram feitas em triplicata para cada eletrodo de um par de eletrodos idênticos, totalizando $N=6$ em cada ponto. Os pulsos utilizados para a medida de VPD foram de 25 mV e 75 mV e a velocidade de varredura de 20 mVs^{-1} . O pico analítico escolhido tinha $E_p=100 \text{ mV}$. Os parâmetros dos eletrodos testados estão resumidos na TABELA 3. 29:

TABELA 3. 29: Parâmetros utilizados para determinação de curvas de calibração de íons Cu^{2+} em solução com força iônica $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 com o $\text{pH} = 4,5$, controlado pela adição de tampão HAc/NaAc, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$.

Eletrodo	E_i/V	E_f/V	E_d/V	t_{acum}/s	z_E/mV
PC+LigS	-0,35	0,5	-0,35	180	75
PC+LigS	-0,35	0,5	-0,35	180	25
GR+PAni- H_2SO_4 +LigS	-0,35	0,5	-0,35	180	25

A FIGURA 3. 39 apresenta as curvas de VPD para o Eletrodo de PC+LigS com, $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 na faixa de varredura de potencial de $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$ vs. ECS e parâmetros $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{acum}} = 180 \text{ s}$, $z_E = 75 \text{ mV}$, $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$. Com uma força iônica maior, há uma alteração das cargas superficiais e da conformação da macromolécula de Ligs no eletrodo de pasta de carbono, o que disponibiliza um maior número de sítios para o processo de dessorção.

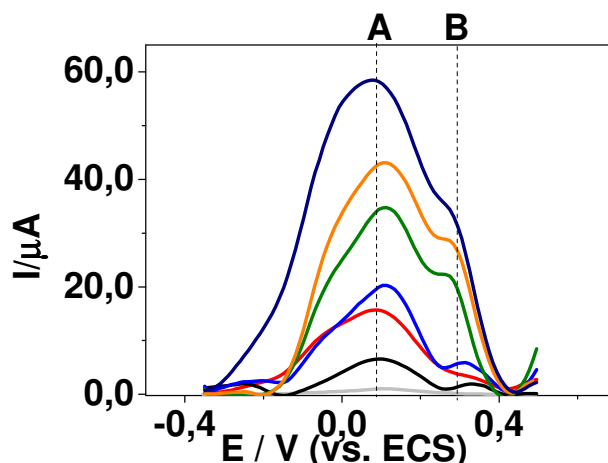


FIGURA 3. 39: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , (HAc/NaAc), pH = 4,5 para íons Cu^{2+} , ■ Branco; ■ $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $5,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 20,0 \text{ mVs}^{-1}$. Legendas: B= dessorção de Cu^{2+} de sítios metoxilados sulfonados fenilpropânicos; C= dessorção de Cu^{2+} de estruturas quinóides de fenilpropânicos ligados a grupos metoxilados sulfonados.

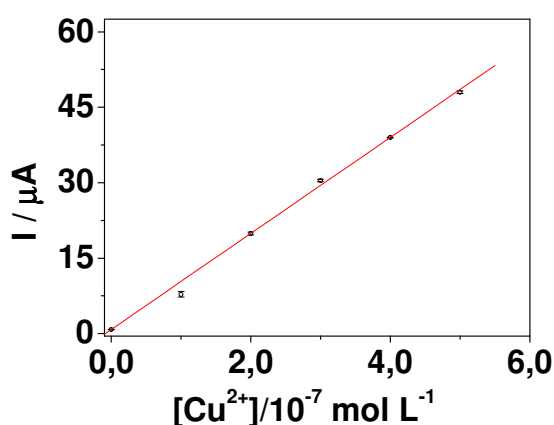


FIGURA 3. 40: Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , pH = 4,5 íons Cu^{2+} . $-0,35 < E < 0,5 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $z_E = 75 \text{ mV}$; $v = 20 \text{ mVs}^{-1}$.

Com um pulso de 25 mV, repetiu-se o mesmo experimento. Há uma diminuição tanto da intensidade de pico quanto da linearidade da curva de calibração, conforme a FIGURA 3. 41. O transporte de massa, para esse caso, pode surgir como etapa determinante, já que com alturas de pulso menores, a cinética de dessorção pode ficar mais lenta que o processo de perturbação por pulso de potencial na velocidade de varredura, diminuindo a separação da corrente faradaica das demais correntes.

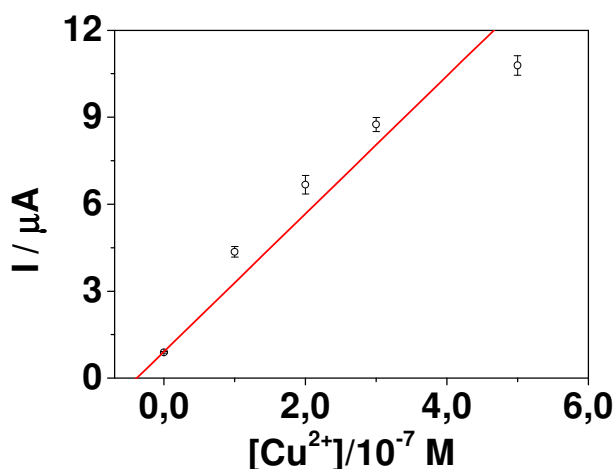


FIGURA 3. 41: Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 íons Cu²⁺. -0,35 <E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} = 180 s; z_E = 25 mV; v =20 mVs⁻¹.

O uso deste eletrodo na faixa de concentração prevista em legislação é viável, mesmo com o problema de não linearidade, em baixas alturas de pulso, o que é resolvido com uma altura de pulso adequada, conforme o resultado apresentado na FIGURA 3. 40.

As mesmas condições de análise utilizadas nos VPD da FIGURA 3. 41 foram repetidas, desta vez utilizando um grafite de φ=0,5mm com um filme de PAni-H₂SO₄+LigS sintetizado voltametricamente. Observou-se um valor de I_p relativamente alto. O fato está na presença simultânea de PAni e LigS, onde o filme de polímero condutor sobre o grafite altera a superfície do eletrodo, diminuindo a exposição de grupos quinóides da LigS e do grafite aos íons Cu²⁺, permitindo a

maior eficiência na complexação dos íons metálicos pelos grupos sulfonados e metoxilados fenil-propânicos.

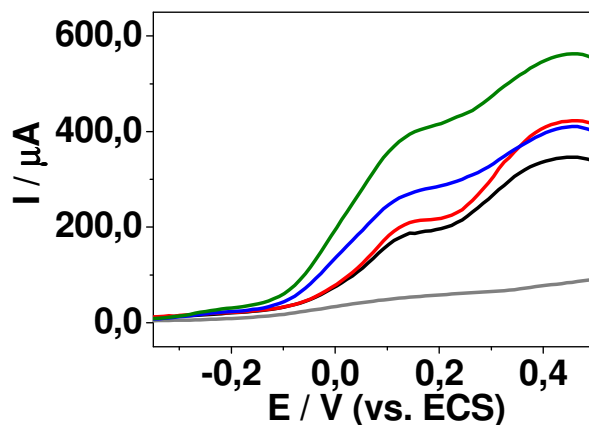


FIGURA 3. 42: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo de PANi-H₂SO₄+LigS, em contato com solução de tampão acetato, [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹. I_{ion} = 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 para íons Cu²⁺, ■ Branco; ■ 1,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 4,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 6,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; -0,35 < E < 0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} = 180 s; E_d = -0,35 V, z_E = 75 mV; v = 20,0 mVs⁻¹.

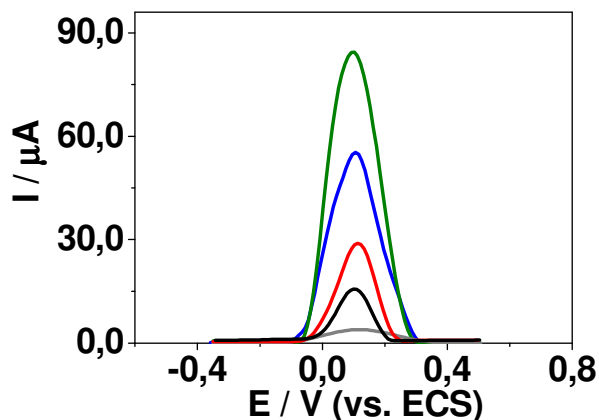


FIGURA 3. 43: Picos para a Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo de PANi-H₂SO₄+LigS, em contato com solução de tampão acetato, [NaAc] = 0,05 mol L⁻¹. I_{ion} = 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 para íons Cu²⁺, ■ Branco; ■ 1,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 2,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 4,0 10⁻⁷ mol L⁻¹; ■ 6,0 10⁻⁷ mol L⁻¹. -0,35 < E < 0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} = 180 s; E_d = -0,35 V, z_E = 75 mV; v = 20,0 mVs⁻¹.

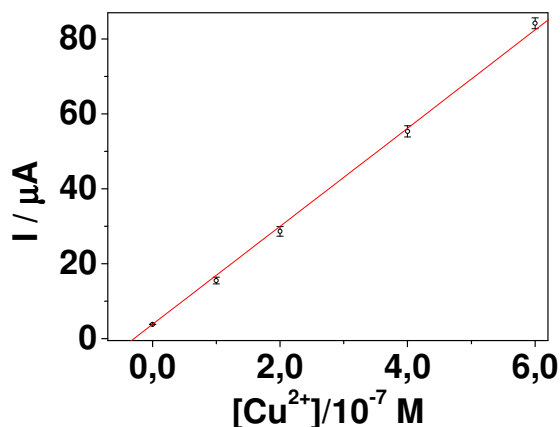


FIGURA 3. 44: Curva de calibração do eletrodo de Grafite com filme de PANi-H₂SO₄+LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]= 0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5 íons Cu²⁺. - 0,35<E<0,5 V; E_d = -0,35 V, t_{ACUM} =180 s; Z_E = 25 mV; v =20 mVs⁻¹.

Apesar do sinal ser relativamente alto, há as desvantagens de uma curva de VPD com um pico de analito até 5 vezes menor que a corrente máxima registrada na varredura. A compensação de efeitos como esse é relativamente trabalhosa, sendo para tal eletrodo necessário trabalhar ou em alturas de pulso maiores ou velocidades de varredura mais baixas ou a combinação de ambos os parâmetros. Mesmo com estas características, a resposta registrada corresponde a um bom sinal analítico para o eletrodo.

3.4.6- Eletrodos de Pasta de carbono modificados com LigS e eletrodos de PANi na presença de íons Cr⁶⁺

3.4.6.1- Eletrodo de Pasta de Carbono modificado com LigS na presença de íons Cr⁶⁺ em solução contendo KCl

Os eletrodos para íons Cr⁶⁺, apresentam a dificuldade inicial de se ter na superfície de contato um comportamento estável apropriado ao processo de redução e a estabilidade ao íon em questão, que é um agente oxidante forte. Já foi mencionado, nas seções anteriores, o uso de lignina sulfonada e de ácidos húmicos como agentes redutores de íons Cr⁶⁺, sendo ambos relativamente estáveis a presença deste material [59, 67]. A FIGURA 3. 45 e a FIGURA 3. 46 apresentam

experimentos com eletrodo de PC+LigS em solução com força iônica de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, com o $\text{pH} = 4,5$, controlado pela adição de tampão HAc/NaAc, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Observa-se a tendência de crescimento do sinal com o acréscimo de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Apesar do módulo de I_p razoavelmente grande, verifica-se que a solução tem uma força iônica apropriada para a eletrodeposição de cromo, porém com a presença de íons cloreto e, no pH estabilizado em 4,5 por tampão acetato, há o processo de hidrólização dos dicromatos para a forma de cromatos e hidróxidos. Os picos A e B são estados de redução dos dicromatos na presença de íons Cl^- . O pico C corresponde aos picos de redução de grupos funcionais que podem ser atribuídos, de acordo com ZUMAN [67], aos picos observados no potencial de redução de $E = -1,30 \text{ V}$ (hidrogenação das ligações $\text{C}=\text{C}$ de carbonilas insaturadas da estrutura da lignina, como trans-cinamaldeído).

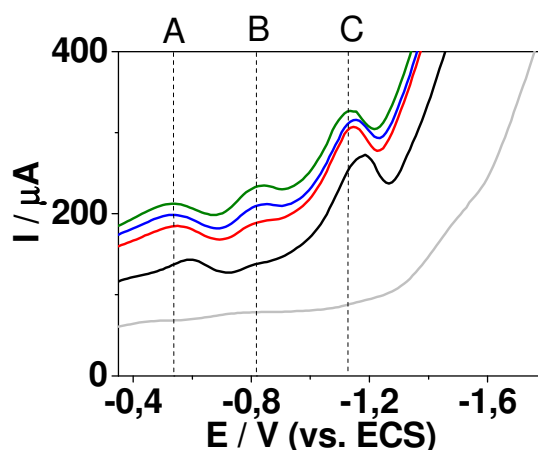


FIGURA 3. 45: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ corrigida pela adição de KCl, (HAc/NaAc), $\text{pH} = 4,5$ para íons Cr^{6+} , $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$: ■ Branco; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Para um potencial de $-1,60 \text{ V vs. ECS}$ pode surgir pico referente à redução do benzaldeído proveniente de siringilas e isovanilinas presentes na molécula, para o pico C e a continuidade da onda da varredura, onde há o processo de clivagem alcalina da macromolécula. A presença de íons Cr^{6+} teve o sinal intensificado pela adsorção do mesmo nos grupos funcionais da LigS como os

sulfonados, permitindo o crescimento do filme, mas a presença de íons Cl^- diminui a redução dos íons Cr^{6+} no potencial previsto, em torno de 1,30 vs. ECS [100;101].

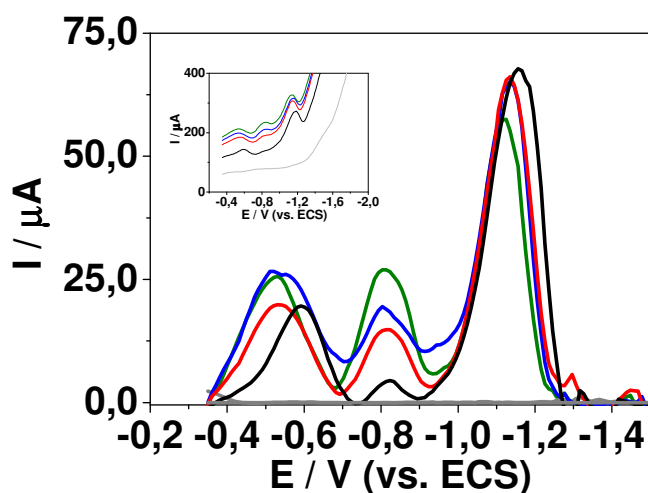


FIGURA 3. 46: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo pasta de carbono PC+LigS, em contato com solução de tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, (HAc/NaAc), pH = 4,5 para íons Cr^{6+} , $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$: ■ Branco; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $6,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $8,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. $z_E=75\text{mV}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $-0,35 \text{ V} < E < -1,8 \text{ V}$; 20 mVs^{-1} . No destaque: curvas originais da FIGURA 3. 45.

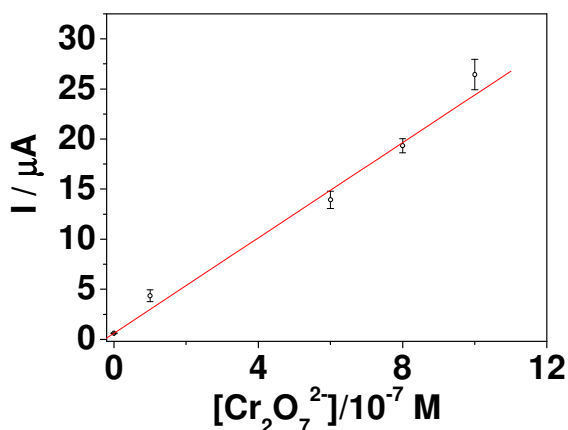


FIGURA 3. 47 Curva de calibração do eletrodo de PC+LigS, em contato com solução tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl, pH = 4,5; $z_E = 75 \text{ mV}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $-0,35 \text{ V} < E < -1,8 \text{ V}$; $E_d = -0,35 \text{ V}$.

Visando o potencial apropriado para a detecção de íons cromo, foram repetidos os experimentos com uso de Na_2SO_4 no meio de análise, no lugar de KCl, ajustando a força iônica para $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

3.4.6.2- Eletrodos de PANi modificados com LigS na presença de íons Cr⁶⁺ em solução contendo Na₂SO₄

Foram realizados experimentos em tampão acetato, pH=4,5 e $I_{ion}=0,1\text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na₂SO₄, conforme o capítulo 2, seção 2.7.

TABELA 3. 30: Parâmetros utilizados para determinação de curvas de calibração de íons Cr⁶⁺ em solução com força iônica 0,1 mol L⁻¹ corrigida com Na₂SO₄, com o pH controlado em 4,5 pela adição de tampão HAc/NaAc.

Eletrodo	E _i /V	E _f /V	E _d /V	t _{acum} /s	Z _E /mV
GR+PANi-H ₂ SO ₄	-0,35	0,5	-0,35	180	75
GR+ PANi-H ₂ SO ₄ +LigS	-0,35	0,5	-0,35	180	75
GR+ PANi-H ₂ SO ₄ +LigS	-0,35	0,5	-0,35	180	25

O material apresentado na FIGURA 3. 48, o sinal analítico de tal eletrodo aumenta com o aumento da concentração, mas há uma interação maior dos íons cromo de PANi do filme, devido ao contato do mesmo com Cr⁶⁺ [173], diminuindo a intensidade de pico.

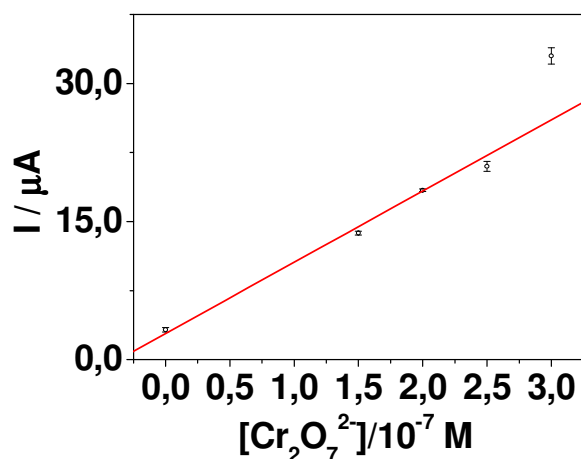


FIGURA 3. 48: Curva de calibração do eletrodo de Grafite com filme de PANi-H₂SO₄, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. $I_{ion}= 0,1\text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5, z_E = 75mV, t_{ACUM}=180s; -0,35V<E<-1,8 V; E_d = -0,35 V.

Com o uso de LigS no meio de síntese há o favorecimento da detecção de íons cromo e a estabilização do filme. O potencial de redução dos íons

Cr^{6+} encontra-se em um valor entre 1,3 V e 1,6 V ($E_{\text{red}} = -1,47$ V). Além dos processos de hidrogenação de ligações conjugadas, os íons cromo podem estar adsorvidos nos grupos sulfonados e a redução aos íons cromato sofrem competição desta reação, o que desloca a posição do pico para potenciais mais catódicos.

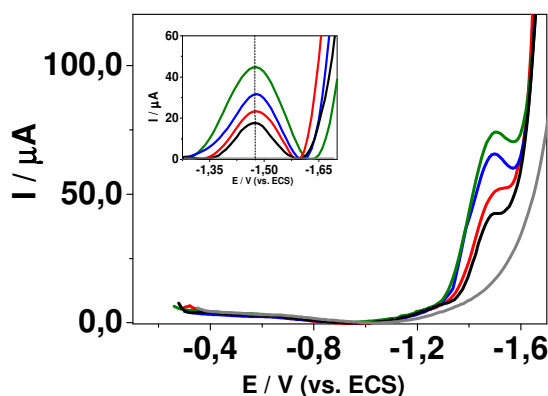


FIGURA 3. 49: Voltametria de Pulso Diferencial do eletrodo de Grafite com filme de PANi- H_2SO_4 +LigS, em contato com solução tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,5$ para íons Cr^{6+} , $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$: ■ Branco; ■ $1,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $2,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $3,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; ■ $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$; $z_E = 75 \text{ mV}$, $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $-0,35 \text{ V} < E < -1,8 \text{ V}$ vs. ECS. No destaque:picos de redução, marcados com uma linha tracejada em $E_{\text{red}} = -1,47 \text{ V}$.

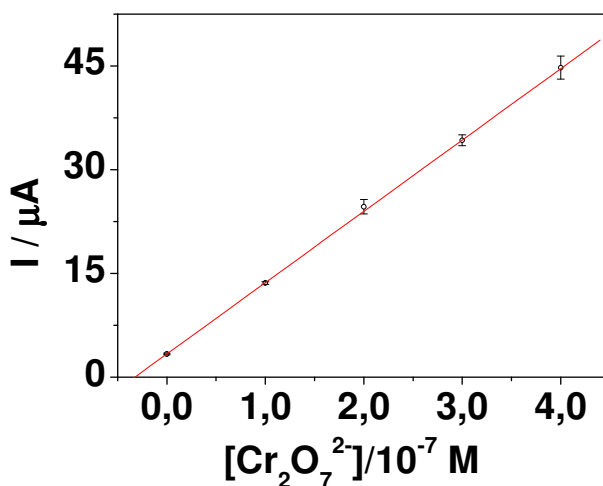


FIGURA 3. 50: Curva de calibração do eletrodo de Grafite com filme de PANi- H_2SO_4 +LigS, em contato com solução tampão acetato, $[\text{NaAc}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 , $\text{pH} = 4,5$; $z_E = 75 \text{ mV}$, $E_d = -0,35 \text{ V}$, $t_{\text{ACUM}} = 180 \text{ s}$; $-0,35 \text{ V} < E < -1,8 \text{ V}$.

A FIGURA 3. 51 apresenta a curva de calibração para o mesmo tipo de eletrodo, com um valor de z_E de 25 mV. Observou-se a baixa altura de pulso utilizada. O motivo de tal eletrodo não apresentar uma boa linearidade de sinal está nos processos de eletrodecomposição da PANi na presença de íons cromo serem mais rápidos que a medida do valor de corrente faradaica obtida com a perturbação de pulso de $z_E = 25$ mV.

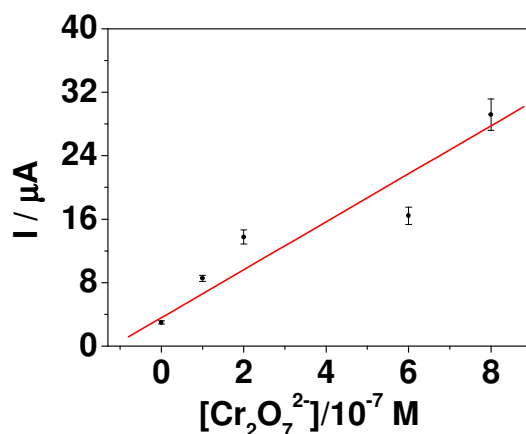


FIGURA 3. 51: Curva de calibração do eletrodo de Grafite com filme de PANi-H₂SO₄+LigS, em contato com solução tampão acetato, [NaAc]=0,05 mol L⁻¹. I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de Na₂SO₄, pH = 4,5; $z_E=25$ mV; $E_d = -0,35$ V, $t_{ACUM} = 180$ s; $-0,35$ V < E < $-1,8$ V.

Com o uso de Na₂SO₄, para corrigir a força iônica, não há mais a observação dos picos de outras espécies intermediárias na redução dos íons cromo, sendo que a presença dos grupos fenil-propânicos, grupos metoxilados e sulfonados complexam os íons cromo e permitem a redução entre o potencial de hidrogenação de grupos insaturados e o potencial de redução dos benzaldeídos das sirigilas e isoflavinas da molécula de LigS. Além disso, a presença de PANi como eletrocatalisador em uma superfície de geometria cilíndrica, como a da barra de grafite, também contribuem para um aumento de sinal, quando comparada com a faixa de concentração em que foi avaliada a solução para o eletrodo de PANi-H₂SO₄+LigS em Na₂SO₄ e o eletrodo de PC+LigS em solução contendo KCl com a mesma força iônica.

Tendo em vista que o valor de corrente está relacionado à espécie original de Cr₂O₇²⁻, observando que tal concentração equivale ao dobro da concentração de Cr⁶⁺ que estiver na solução e para tal valor de pH, provavelmente

na forma de cromatos e dicromatos, observou-se que os três eletrodos estudados para íons cromo possuem dentro de suas faixas de aplicação os limites de legislação em águas naturais.

3.4.7- Avaliação dos Eletrodos na presença de íons Cu^{2+} e Cr^{6+} em soluções contendo KCl ou Na_2SO_4

O desempenho dos eletrodos foi avaliado em planejamentos fatoriais, conforme explicação a seguir, e foi realizada também a comparação entre os parâmetros das curvas de calibração.

3.4.7.1- Planejamentos Fatoriais de Eletrodos de PANi e Pasta de Carbono modificados com LigS

Para os eletrodos de PANi e Pasta de Carbono modificados com LigS, um Planejamento completo 2^6 corresponderia a 64 experimentos, seria inviável em termos de tempo, já que cada experimento foi realizado em 6 réplicas para as curvas de calibração. Baseado no Teorema de Valor Central e na aleatoriedade dos experimentos foram realizados 16 experimentos que correspondem a um planejamento 2_{IV}^{6-2} . Os experimentos foram escolhidos aleatoriamente, tanto em relação aos parâmetros quanto em relação à ordem de execução. Desta forma, 8 efeitos adicionais aos efeitos primários são calculados. Com isso reduz-se consideravelmente o número de efeitos.

A TABELA 3. 31 corresponde às variáveis escolhidas para o planejamento fatorial para os eletrodos de íons cobre, sendo j o nível superior (+) ou inferior (-) da variável codificada. As matrizes de planejamento e ensaios, referentes ao PLF07, estão apresentadas na TABELA 3. 32 com os resultados de corrente de pico para os ensaios e a transformação em escala logarítmica para estes valores, com o objetivo de comparar diferentes forças iônicas, reduzindo a diferença dos valores de três ordens de grandeza para praticamente a mesma ordem de grandeza, facilitando os cálculos e reduzindo a dispersão dos resultados em torno da média.

TABELA 3. 33: Eletrodos do Planejamento para os eletrodos de íons cobre.

Ensaio	Parâmetros	v/ mVs ⁻¹	Concentração
1	GR+PAni-H ₂ SO ₄ +LigS ; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 25 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄	20	j = +
2	GR+PAni-H ₂ SO ₄ +LigS ; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 25 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = -
3	PC+LigS; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{acum} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = +
4	PC+LigS; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = -
5	PC+LigS; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 25 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = +
6	PC+LigS; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 25 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = -
7	GR; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl		j = +
8	GR; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl		j = -
9	PC; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 25 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl		j = +
10	PC; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 25 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl		j = -
11	PC+LigS; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl		j = +
12	PC+LigS; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl		j = -
13	PC+LigS; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl	4	j = +
14	PC+LigS; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl		j = -
15	GR; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl		j = +
16	GR; -0,35 <E<0,5 V; E _d = -0,35 V, t _{ACUM} = 180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,01 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de KCl		j = -

Foram calculados os efeitos e contrastes, sendo que para os contrastes realizou-se a comparação daqueles de maior significância e para os efeitos calculou-se a distribuição acumulada de probabilidade. A TABELA 3. 34 apresenta os contrastes obtidos e a FIGURA 3. 52 apresenta a distribuição dos efeitos. Os contrastes em destaque de cor e com asterisco são os que serão abordados na seqüência da exposição dos resultados.

TABELA 3. 34: Cálculo dos Contrastes para os eletrodos de íons cobre.

Planejamento		PLF07			
	efeito avaliado	efeito em nível inferior	$\Delta I_p/\mu A$	$\Delta I_p = \Delta(\ln(I_p))^{-1}$	variável(is) em valor codificado superior mais influente(s)
01	[- + + + +]	[- + + - +]	6,3E+01	1,4E-02	geometria cilíndrica; com LigS Alta Força iônica Alto S_j ;
02	[- + + + +]	[- + - - +]	7,8E+01	2,5E-02	
03	[- + + + +]*	[- + - - -]*	8,0E+01	3,1E-02	
04	[- + + + +]	[- + - + -]	7,3E+01	2,0E-02	
05	[- + + + +]	[- + - + -]	7,8E+01	2,4E-02	
06	[- + + + +]	[- - - + -]	8,0E+01	3,4E-02	
07	[- + + + +]*	[- - - - -]*	8,1E+01	3,7E-02	
08	[+ + - + -]	[+ + - + -]	2,7E+01	8,4E-03	alto pulso; geometria plana; baixo S_j ; pasta+LigS;
09	[+ + - + -]	[- + - + -]	4,1E+01	1,9E-02	
10	[+ + - + -]	[- + - + -]	3,6E+01	1,4E-02	
11	[+ + - + -]*	[+ + - - -]*	4,4E+01	2,8E-02	
12	[+ + - + -]*	[+ - + + -]*	-5,0E+00	1,9E-02	
13	[+ + - + -]	[- + - + -]	3,6E+01	1,4E-02	
14	[+ + - + -]	[- + - + -]	4,0E+01	1,8E-02	
15	[+ + - + -]	[- + - + -]	9,2E+00	5,6E-03	
16	[+ + - + -]	[- + - - -]	4,3E+01	2,5E-02	
17	[+ + - + -]	[- - - + -]	4,4E+01	2,8E-02	
18	[+ + - + -]*	[- - - - -]*	4,4E+01	3,1E-02	
19	[+ + - + -]	[+ + - - -]	5,0E+00	4,8E-03	alto pulso; geometria plana; baixo S_j . força iônica baixa; pasta+LigS
20	[+ + - + -]*	[- + - - -]*	-4,4E+00	-1,1E-02	
21	[+ + - + -]	[- + - - -]	-7,0E-01	-3,1E-03	
22	[+ + - + -]	[- - - + -]	-7,0E-02	-2,9E-04	
23	[- + - + -]	[- + - - -]	3,7E+00	7,4E-03	
24	[- + - - -]	[- - - - -]	1,0E+00	5,6E-03	pasta+LigS
25	[+ - - - -]	[- - - - -]	5,6E-01	3,8E-03	alto pulso; pasta pura; baixa força iônica
26	[+ - + + -]	[- + - + -]	-3,5E+00	-6,7E-03	alto pulso; sem modificação; geometria cilíndrica;
27	[+ - + + -]*	[- + - + -]*	-7,0E+00	-1,0E-02	
28	[+ - + + -]	[- + - - -]	2,7E+00	6,1E-03	
29	[+ - + + -]	[- - - + -]	3,4E+00	8,9E-03	
30	[+ - + + -]*	[- - - - -]*	8,3E+00	1,2E-02	
31	[+ - + + -]*	[- + - + -]*	-7,0E+00	-1,0E-02	
32	[+ - + + -]	[+ - + - -]	3,2E+00	7,8E-03	

S' = 1,3E-04

A maior concentração de analito corresponde a última concentração da curva de calibração e a menor concentração corresponde ao primeiro ponto da curva de calibração, excetuando o branco analítico.

Comparando os resultados dos contrastes e separando-os de acordo com o conjunto de variáveis codificadas em nível superior (+), tem-se resultados interessantes, os quais confirmam os resultados das curvas de calibração e permitem a comparação das diferentes condições de trabalho.

Observou-se que a combinação de pequena altura de pulso, modificação com LigS, geometria cilíndrica, alta força iônica e $S_j = (I_p/10^{-7} \text{molL}^{-1}) > 10 \mu\text{A}/10^{-7} \text{molL}^{-1}$ possui a maior variação de sinal, o que corresponde às comparações dos contrastes 01 ao 07. Os contraste 03 e 07 correspondem ao incremento de sinal para o uso de eletrodo de geometria cilíndrica, no lugar da geometria plana da pasta de carbono e de modificação com filme de PANi-H₂SO₄+LigS, há um incremento de sinal tanto quando se compara com o nível mais baixo do planejamento - sem modificação com LigS e com baixa concentração e baixa força iônica (contraste 03) – quanto quanto para a comparação com o eletrodo de PC+LigS nas mesmas condições do nível inferior do contraste 03, mas com nível superior para altura de pulso (contraste 07).

Isto indica que há uma grande possibilidade de eletrodos para íons cobre com geometria cilíndrica e a presença de polianilina e macromoléculas modificadoras estarem entre os melhores eletrodos destes grupos avaliados.

Os contrastes de 01 a 18 correspondem aos eletrodos de geometria plana modificados com LigS, alta concentração de analito e baixa força iônica na condição de eletrodos de nível superior. A comparação entre os eletrodos puros ou modificados com LigS para os eletrodos de geometria plana podem ser visualizados através dos resultados dos contrastes 16, 17 e 18. Os eletrodos modificados apresentam um aumento na eficiência, sendo que a geometria plana possui o melhor desempenho.

A alteração da força iônica altera as cargas superficiais para o material modificador, mudando suas propriedades de adsorção de íons e a conformação da molécula, aumentando o sinal do eletrodo. Para filmes de PANi-H₂SO₄+LigS, a superfície do eletrodo é mais exposta a solução facilitando a deposição de íons cobre, o que justifica o incremento no valor do sinal para os eletrodos de geometria cilíndrica.

Os contrastes com resultados negativos foram os contrastes 20, 27 e 31. No caso do contraste 20, a comparação entre um eletrodo modificado de geometria plana nível superior em altura de pulso e concentração e de nível inferior em força iônica e sensibilidade e outro com as mesmas condições, exceto a altura de pulso, neste em nível inferior. O resultado é um contraste de valor negativo e tal valor está relacionado com a limitação do eletrodo com a força iônica, o que não ocorre para o contraste 10, onde a força iônica é máxima.

Para o contraste 27, o eletrodo de nível máximo é um eletrodo de geometria cilíndrica e sem modificação. Por isso o eletrodo de PC+LigS, mesmo com uma altura de pulso menor, tem uma intensidade de sinal maior, o que torna o contraste 27 negativo. No caso do contraste 31, tem-se a mesma observação apresentada para o contraste 27, acrescentando-se que o nível inferior é um eletrodo de PC+LigS em uma solução de força iônica no nível codificado positivo, o que torna o sinal deste último mais intenso que o do primeiro eletrodo, resultando em um contraste negativo.

Os efeitos mais importantes, de acordo com a FIGURA 3. 52, são os efeitos 6, 15, 3 e 5 (variações negativas de probabilidade acumulada), e os efeitos 23, 2 e 25, (variações positivas de probabilidade acumulada). O efeito da variável 1 possui uma contribuição pequena, porém expressiva quando em conjunto com o efeito da variável 2. A TABELA 3. 35 apresenta os valores da média da corrente de pico linearizada e dos efeitos calculados.

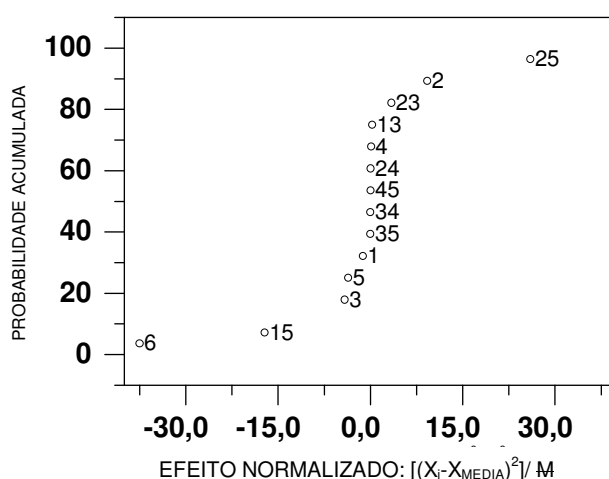


FIGURA 3. 52: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal referente ao PLF07, $M = 10000$.

TABELA 3. 35: Resultados do Cálculo dos Efeitos para o PLF07.

Média	1	2	3	4	5	6	13
8,09E-02	-4,04E-03	5,12E-02	-3,70E-02	6,79E-03	-2,27E-02	-1,12E-01	2,98E-02
15	23	24	25	34	35	45	
-3,94E-02	-7,70E-02	3,18E-03	8,79E-02	-2,78E-04	-3,04E-03	1,10E-04	

Para os íons cromo, foram estudados eletrodos de pasta de carbono contendo LigS e de filmes de PAni contendo ou não LigS. O planejamento Fatorial escolhido levou em consideração as variáveis listadas na TABELA 3. 36.

TABELA 3. 36: Variáveis de Planejamento para eletrodos de íons cromo.

Variáveis:				+	-		
1	Modificação			Com LigS	Sem LigS		
2	Geometria			Plana	Cilíndrica		
3	Concentração			Maior	Menor		
4	Pulso			75 mV	25 mV		
Efeitos estudados:							
1	2	3	4	12	13	14	23
24	34	123	124	134	234	1234	

A TABELA 3. 37 lista as matrizes do Planejamento Fatorial avaliado para os eletrodos de íons cromo (PLF08).

TABELA 3. 37: Resultados de Planejamento para os eletrodos de íons cromo.

Ip	s _i ²	Ensaio	Variável Codificada													
			1	2	3	4	12	13	23	24	34	123	124	134	234	1234
4,4E-05	4,49E-14	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1
1,4E-05	3,38E-14	2	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
1,8E-05	1,96E-14	3	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1
1,4E-05	4,50E-14	4	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1
6,8E-05	4,97E-13	5	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
5,8E-05	3,58E-13	6	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1
1,4E-05	7,77E-13	7	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1
8,5E-06	1,50E-13	8	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1

$$s = [(\sum v_i s_i^2) / v]^{0.5} \quad 4,9 \text{ E-7}$$

Para a comparação de variáveis de concentração como limite inferior e limite superior das variáveis codificadas, escolheu-se como faixa de comparação os

valores em $1 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ e $4 \cdot 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$. A velocidade de varredura foi a mesma para todos os ensaios, 20 mVs^{-1} . A TABELA 3.38 lista os experimentos utilizados no PLF08.

TABELA 3. 38: Eletrodos do Planejamento para os eletrodos de íons cromo

Ensaio	Parâmetros	v/mVs. ⁻¹	Concentração
1	GR+ PAni-H ₂ SO ₄ +LigS ; -0,35 <E<-2,0 V; E _d = -0,35 V, t _{acum} =180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄	20	j = +
2	GR+ PAni-H ₂ SO ₄ +LigS -0,35 <E<-2,0 V; E _d = -0,35 V, t _{acum} =180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = -
3	GR+PAni-H ₂ SO ₄ ; -0,35 <E<-2,0 V; E _d = -0,35 V, t _{acum} =180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = +
4	GR+PAni-H ₂ SO ₄ ; -0,35 <E<-2,0 V; E _d = -0,35 V, t _{acum} =180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = -
5	PC+LigS; -0,35 <E<-2,0 V; E _d = -0,35 V, t _{acum} =180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ de KCl		j = +
6	PC+LigS; -0,35 <E<-2,0 V; E _d = -0,35 V, t _{acum} =180 s; z _E = 75 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ de KCl		j = -
7	GR+ PAni-H ₂ SO ₄ +LigS; -0,35 <E<-2,0 V; E _d = -0,35 V, t _{acum} =180 s; z _E = 25 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = +
8	GR+ PAni-H ₂ SO ₄ +LigS ; -0,35 <E<-2,0 V; E _d = -0,35 V, t _{acum} =180 s; z _E = 25 mV; I _{ion} = 0,1 mol L ⁻¹ , corrigida com a adição de Na ₂ SO ₄		j = -

O cálculo dos contrastes é apresentado na TABELA 3. 39. Observou-se que, para baixas concentrações, geometria cilíndrica e com o eletrodo modificado com LigS, tem um aumento de sinal significativo, com os contrastes destacados em cinza. No caso do eletrodo PC+LigS, há também um aumento de sinal de mesma grandeza que o da geometria cilíndrica. Isto está relacionado com a área superficial e a área em contato com o eletrólito para ambos os eletrodos.

No caso dos eletrodos de filme de PAni, há uma quantidade menor de LigS, mas a estabilidade a hidrofiliçidade permitem um sinal linear, apesar do

desempenho levemente menor que o do eletrodo com filme de PANi sem LigS o que justifica os contrastes negativos, destacados em laranja, tem valor menor que do desvio padrão do planejamento, o que torna tecnicamente sem efeito a comparação para medidas em baixa concentração. Em altas concentrações, próximas ao limite de legislação do CONAMA [8], o eletrodo de PANi-H₂SO₄+LigS tem melhor resultado e apresenta uma curva de calibração mais linear que o eletrodo de PANi-H₂SO₄. O valor destacado em cor amarela refere-se à comparação entre a medida de I_p para um eletrodo de PANi-H₂SO₄+LigS em alto pulso e baixa concentração [+ - - +] e a medida de I_p para um eletrodo de filme PANi-H₂SO₄ [- - + +] com uma medida de alto pulso e alta concentração e por isso seu valor negativo.

TABELA 3. 39: Cálculo dos Contrastes para os eletrodos de íons cromo do PLF 08.

Planejamento	PLF08			
	Contraste	Nível Superior	Nível Inferior	Valor Obtido
1	[+ - - +]	[+ - - +]	[+ - - +]	3,0E-05
2	[+ - - +]	[+ - - +]	[- - + +]	2,5E-05
3	[+ - - +]	[+ - - +]	[- - - +]	3,0E-05
4	[+ - - +]	[+ - - +]	[+ - - -]	3,5E-05
5	[+ - - +]	[+ - - +]	[- - - +]	-1,2E-07
6	[+ - - +]	[+ - - +]	[+ - - -]	5,1E-06
7	[+ - - +]	[+ - - +]	[- - + +]	-4,8E-06
8	[+ + - +]	[+ + - +]	[+ - - +]	4,5E-05
9	[+ + - +]	[+ + - +]	[- - - +]	4,4E-05
10	[+ + - +]	[+ + - +]	[+ - - -]	5,0E-05
11	[+ + + +]	[+ + + +]	[- - + +]	5,0E-05
12	[+ + + +]	[+ + + +]	[- - - +]	5,4E-05
13	[+ + + +]	[+ + + +]	[+ + - +]	1,0E-05
14	[+ + + +]	[+ + + +]	[+ - - -]	5,4E-05
15	[+ + + +]	[+ + + +]	[+ - - +]	5,5E-05
16	[+ + + +]	[+ + + +]	[+ - - -]	6,0E-05
$s = [(\sum v_i s_i^2) / v]^{0,5}$		4,9 E-7		

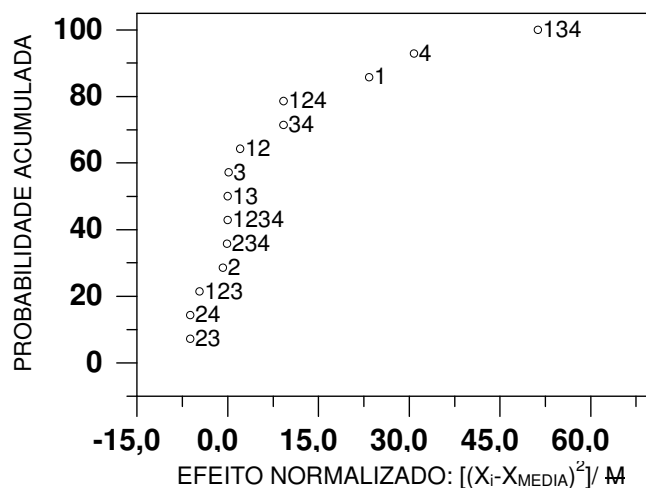


FIGURA 3. 53: Representação esquemática dos resultados do cálculo dos efeitos na forma de gráfico de distribuição normal referente ao PLF08. $M = 10$.

Os efeitos mais importantes para o PLF08 são os efeitos 23, 24 e 123, para variações negativas de probabilidade acumulada, e os efeitos 12, 34, 124, 1, 4, e 134 para variações positivas de probabilidade acumulada. Isso significa que o efeito das variáveis 2 e 3 só são visíveis em combinação com as variáveis entre si ou com as variáveis 1 e 2.

A geometria cilíndrica tem melhor sinal com alturas de pulso elevadas e concentrações baixas. Isto torna interessante o uso do eletrodo, para futuros desenvolvimentos. Assim a modificação e a geometria são os efeitos mais importantes, sendo que a geometria plana é menos sensível que a cilíndrica, conforme os valores obtidos de probabilidade acumulada apresentadas em gráfico de Pareto apresentado na FIGURA 3. 53.

3.4.7.2- Comparação entre os resultados das curvas de calibração e os Planejamentos Fatoriais

Os resultados apresentados nas seções anteriores são comparados nesta seção com o objetivo de definir os melhores eletrodos para íons cobre e íons cromo. As sensibilidades apresentadas na TABELA 3. 40 correspondem às sensibilidades de íons Cu^{2+} , $I_{\text{ion}} = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de KCl.

As sensibilidades apresentadas na TABELA 3. 41, TABELA 3.42 correspondem às sensibilidades de eletrodos aos íons Cu^{2+} e Cr^{6+} , $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$,

corrigida com a adição de Na₂SO₄ e para íons Cr⁶⁺, I_{ion}= 0,1 mol L⁻¹, corrigida com a adição de KCl.

A TABELA 3. 40, TABELA 3. 41 e TABELA 3.42 apresentam os parâmetros das curvas de calibração para as pastas de carbono usadas, onde a pasta de carbono modificada com lignina sulfonada apresenta o melhor desempenho. Quando se altera a forma e a composição da matriz para o depósito em barra de grafite, têm-se os melhores resultados, que estão resumidos na

TABELA 3. 43 em termos de Sensibilidade, Reprodutibilidade, Repetibilidade, Limite de Detecção e Fator de Recuperação.

TABELA 3. 40: Sensibilidades dos eletrodos de íons Cu²⁺, I_{ion} =0,01 mol L⁻¹ corrigida pela adição de KCl. Legendas: E1 =PC, z_E = 25mV, Cu²⁺; E2 = PC+LigS, z_E = 75mV, Cu²⁺; E3 = PC+LigS, z_E = 25mV, Cu²⁺; E4 = GR, z_E = 75mV, Cu²⁺.

ELETRODO	MODELO DE AJUSTE	SENSIBILIDADE	PARÂMETROS	ANALITO
E1 PC E _p = 25mV v=20mVs ⁻¹ (FIGURA 3. 30,p..103)	Y= A+BX	B=S=(dY/dx) μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ S= 0,210 μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	A=0,204 μA B= 0,210 μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ R ² = 0,98042 s = 1,83207E-7 N = 6 P'=7,865E-4	COBRE
E2 PC+LigS E _p = 75mV v=20mVs ⁻¹ FIGURA 3. 32, p.104	Y= A+BX	B=S=(dY/dx) μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ S= 2,21 μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	A=0,705 μA B= 2,21 μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ R ² = 0,9978 s = 2,858E-7 N = 5 P'=1,203E-4	COBRE
E3 PC+LigS E _p = 25mV v=20mVs ⁻¹ FIGURA 3. 34, p.105	Y= A+BX	B=S=(dY/dx) μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ S= 0,748 μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	A=0,306 μA B= 0,748 μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ R ² = 0,97701 s = 1,143E-6 N = 6 P'=7,8652E-4	COBRE
E4 GR E _p = 75mV v=20mVs ⁻¹ FIGURA 3. 36, p.107	Y= A+BX	B=S=(dY/dx) μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ S= 0,398 μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹	A=0,0305 μA B= 0,398 μA/10 ⁻⁷ mol L ⁻¹ R ² = 0,9915 s = 0,0394E-6 N = 5 P'=9,427E-4	COBRE

TABELA 3. 41: Sensibilidades dos eletrodos de íons Cu^{2+} e Cr^{6+} , $I_{\text{ion}}=0,1 \text{ mol L}^{-1}$, corrigida com a adição de Na_2SO_4 . Legendas: E5= PC+LigS, $z_E = 75\text{mV}$, Cu^{2+} ; E6 = PC+LigS, $z_E = 25\text{mV}$, Cu^{2+} ; E7= PAni- H_2SO_4 +LigS, $z_E = 25\text{mV}$, Cu^{2+} ; E8= PAni- H_2SO_4 , $z_E = 75\text{mV}$, Cr^{6+} ; E9= PAni- H_2SO_4 +LigS, $z_E = 75\text{mV}$, Cr^{6+} ; E10= PAni- H_2SO_4 +LigS, $z_E = 25\text{mV}$, Cr^{6+} .

ELETRODO	MODELO DE AJUSTE	SENSIBILIDADE	PARÂMETROS	ANALITO
E5 PC+LigS $z_E = 75\text{mV}$ $v=20\text{mVs}^{-1}$ FIGURA 3. 40, p. 110	$Y = A + BX$	$B=S = (dY/dx) \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $S = 9,5 \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$A=0,88 \mu\text{A}$ $B=9,5 \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $R^2 = 0,9999$ $s = 0,346\text{E}-6$ $N = 6$ $P' < 0,0001$	COBRE
E6 PC+LigS $z_E = 25\text{mV}$ $v=20\text{mVs}^{-1}$ FIGURA 3. 41, p.111	$Y = A + BX$	$B=S = (dY/dx) \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $S = 2,3 \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$A = 0,92 \mu\text{A}$ $B=2,3 \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $R^2 = 0,98196$ $s = 0,540\text{E}-6$ $N = 5$ $P' < 0,0029$	COBRE
E7 PAni- H_2SO_4 +LigS $z_E = 25\text{mV}$ $v=20\text{mVs}^{-1}$ FIGURA 3. 44, p. 113	$Y = A + BX$	$B=S = (dY/dx) \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $S = 13,1 \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$A = 3,77 \mu\text{A}$ $B=13,1 \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $R^2 = 0,9995$ $s = 1,32\text{E}-6$ $N = 5$ $P' < 0,0001$	COBRE
E8 PAni- H_2SO_4 $z_E = 75\text{mV}$ $v=20\text{mVs}^{-1}$ FIGURA 3. 48, p. 116	$Y = A + BX$	$B=S = (dY/dx) \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $S = 7,8 \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$A=2,85 \mu\text{A}$ $B=7,8 \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $R^2 = 0,9891$ $s = 0,515\text{E}-6$ $N = 5$ $P'=1,36\text{E}-4$	CROMO
E9 PAni- H_2SO_4 +LigS $z_E = 75\text{mV}$ $v=20\text{mVs}^{-1}$ FIGURA 3. 50, p. 117	$Y = A + BX$	$B=S = (dY/dx) \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $S = 10,3 \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$A=3,36 \mu\text{A}$ $B=10,3 \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $R^2 = 0,9999$ $s = 0,406\text{E}-6$ $N = 5$ $P' < 0,0001$	CROMO
E10 PAni- H_2SO_4 +LigS $z_E = 25\text{mV}$ $v=20\text{mVs}^{-1}$ FIGURA 3. 51, p. 118	$Y = A + BX$	$B=S = (dY/dx) \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $S = 3,02 \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$A=3,57\mu\text{A}$ $B=3,02 \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $R^2 = 0,9234$ $s = 0,515\text{E}-6$ $N = 5$ $P'=2,52\text{E}-4$	CROMO

TABELA 3.42: Sensibilidades dos eletrodos para os íons Cr^{6+} , $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ corrigida pela adição de KCl. Legendas: E11= PC+LigS, $E_p = 75\text{mV}$, Cr^{6+} .

ELETRODO	MODELO DE AJUSTE	SENSIBILIDADE	PARÂMETROS	ANALITO
E11 PC+LigS $Z_E = 75\text{mV}$ $v = 20\text{mVs}^{-1}$ FIGURA 3. 47, p.115	$Y = A + BX$	$B = S = (dY/dx) \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ $S = 2,4 \quad \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$	$A = 0,60 \mu\text{A}$ $B = 2,4 \mu\text{A}/10^{-7}\text{M}$ $R^2 = 0,9965$ $s = 0,168\text{E}-6$ $N = 5$ $P = 2,32\text{E}-4$	CROMO

TABELA 3. 43: Repetibilidade e Limite de detecção dos Eletrodos de melhor resultado da TABELA 3.41, $R^2 > 0,9950$.

$I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	Eletrólito suporte: Na_2SO_4				
ELETRODO	$S (\mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1})$	REPD.%	REPET.%	LD	Fator de Recuperação
PAni- H_2SO_4 +LigS $Z_E = 75\text{mV}$ $v = 20\text{mVs}^{-1}$ ANALITO: Cr^{6+}	10,3	5,6%	2,87%	$1,96\text{E}-8 \text{ mol L}^{-1}$	105%
PC+LigS $Z_E = 75\text{mV}$ $v = 20\text{mVs}^{-1}$ ANALITO: Cu^{2+}	9,50	3,15%	1,5%	$4,9\text{E}-8 \text{ mol L}^{-1}$	109%
PAni- H_2SO_4 +LigS $Z_E = 25\text{mV}$ $v = 20\text{mVs}^{-1}$ ANALITO: Cu^{2+}	13,1	4,97%	3,65%	$1,27\text{E}-8 \text{ mol L}^{-1}$	129%

Tendo em vista que o fator de recuperação corresponde à influência de interferentes no sinal registrado pelo eletrodo, o eletrodo E5 (PC+LigS, $Z_E = 75\text{mV}$, $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Eletrólito suporte: Na_2SO_4) é o de melhores características entre os estudados para a detecção de íons cobre e o eletrodo E9 (PAni- H_2SO_4 +LigS, $Z_E = 75\text{mV}$, $I_{\text{ion}} = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$, Eletrólito suporte: Na_2SO_4) o melhor para íons cromo.

A repetibilidade, de acordo com o Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia (VIM) [174], é o grau de concordância entre resultados realizados nas mesmas condições de trabalho para uma mesma propriedade medida em amostras idênticas. Os eletrodos apresentados na TABELA 3.43 possuem $R^2 > 0,9950$ estão dentro dos limites de legislação, podendo ser utilizados em trabalhos futuros. A geometria do eletrodo influencia na sensibilidade, conforme é observado para os eletrodos da TABELA 3.41 para íons cobre, em que

há um aumento da sensibilidade. Entretanto, conforme apresentado na FIGURA 3.42, há um processo de oxidação muito intenso da PANi-H₂SO₄, a partir de E > 100 mV vs. ECS, o que dificulta a análise do sinal. Ainda assim o eletrodo demonstra bons resultados para íons cobre.

Para o uso em metrologia legal em águas naturais é necessária uma estrutura apropriada de coleta seguindo normas nacionais, como, por exemplo, a NIT-DICLA-035 [175] e NBR ISO/IEC 17025:2005 [176], entre outras, para que as medidas possam ser rastreáveis pelo sistema representado pela Rede Brasileira de Laboratórios de Ensaio. Os fornecedores de potenciostatos portáteis devem seguir ao menos a NBR ISO/IEC 17025:2005 para que sejam rastreáveis pela Rede Brasileira de Calibração (RBC).

Tendo em vista o uso de equipamentos laboratoriais de pesquisa de alto desempenho para os resultados apresentados, justifica-se a aplicação destes eletrodos em projetos futuros. Para tal, será preciso desenvolver técnicas de validação para os eletrodos que permitam otimizá-los em escala viável ao seu uso em campo e armazená-los de forma apropriada até a sua aplicação em campo.

O filme de PANi pode ser melhorado em diversos aspectos, a serem apresentados nas sugestões para trabalhos futuros.

4 - CONCLUSÕES

Os materiais modificadores escolhidos, AHT e LigS apresentaram um bom incremento de sinal analítico, corrente de pico I_p , para a presença de íons cobre. Os íons cobre e os íons cromo foram detectados tanto com o uso de LigS quanto pelo uso do filme de PAni-H₂SO₄ crescido eletroquimicamente na presença de LigS. Os resultados de FT-IR e FT-Raman apresentam os modos vibracionais de LigS nos filmes de PAni sintetizado eletroquimicamente e na PAni obtida por síntese interfacial na presença dessa macromolécula no meio de síntese.

Depois de escolher, avaliando os resultados de BET e MEV, qual seria o pó de grafite utilizado para o preparo dos eletrodos de pasta de carbono, comparou-se os resultados obtidos para as pastas modificadas com AHT ou LigS pelo método de planejamento fatorial os parâmetros da técnica de VPD, na presença de íons cobre, altura de pulso (z_E) e tempo de acúmulo (t_{ACUM}), tendo como nível de controle para a comparação, os resultados da pasta de carbono pura, sem modificação. Os parâmetros escolhidos foram combinados resultando em seis planejamentos fatoriais (PLF01 a PLF06). A LigS apresentou resultados melhores que o AHT quando utilizada como material modificador e por isso foi escolhida para a continuidade dos trabalhos. Os eletrodos modificados com AHT possuem cinética de equilíbrio distinta da apresentada pelos eletrodos modificados com LigS, sendo os últimos menos reversíveis que os primeiros. Os ácidos húmicos complexam muito bem com os íons cobre, mas, de acordo com estudos guiados pelos resultados dos planejamentos fatoriais (PLF 01 a PLF06), para condições de módulo grande de altura de pulso (z_E) e menor tempo de acúmulo (t_{ACUM}), os eletrodos modificados com LigS são melhores.

Para a avaliação da influencia da geometria e do tipo de eletrodo (pasta de carbono ou filme polimérico) para a detecção de íons cobre, foi realizado o estudo representado por um planejamento fatorial (PLF07) que demonstrou a influência do valor de força iônica e da geometria do eletrodo, além da influência da presença de LigS para o incremento do sinal analítico, no caso corrente de pico I_p . Foram avaliados, os eletrodos de pasta de carbono, modificado com LigS, pasta de carbono pura, eletrodo de grafite com filme de PAni-H₂SO₄ na presença de LigS depositado por síntese voltamétrica, na presença de íons cobre. Para os íons cromo, foi realizado, baseado no planejamento fatorial PLF08, experimentos com correção

da força iônica pelo uso de $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$. Verificou-se que a geometria cilíndrica tem melhor sinal com alturas de pulso elevadas em concentrações baixas. A modificação e a geometria são os efeitos mais importantes, sendo que a geometria plana é menos sensível, para este caso.

As curvas de calibração destes eletrodos também foram obtidas e comparou-se os resultados destas curvas de calibração com os resultados das análises dos planejamentos fatoriais, obtendo-se os valores de sensibilidade, repetibilidade, reprodutibilidade e limite de detecção. O melhor resultado para uso em eletrodos de íons cobre testado foi obtido com a pasta de carbono modificada com Lignina Sulfonada com sensibilidade de $9,5 \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, repetibilidade com desvio de 1,5%, reprodutibilidade com desvio de 3,15% e $\text{LD} = 4,9 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$.

O melhor eletrodo para íons cromo foi o eletrodo de PANi dopado com H_2SO_4 na presença de LigS, sensibilidade de $10,3 \mu\text{A}/10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, repetibilidade com desvio de 2,87%, reprodutibilidade com desvio de 5,6% e limite de detecção de $1,96 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$. Tanto os eletrodos usados para analisar íons cobre quanto os utilizados para analisar íons cromo tiveram boas curvas de calibração lineares, obtidas em tampão acetato $0,05 \text{ mol L}^{-1}$, $\text{pH}=4,5$, altura de pulso de $z_E=75 \text{ mV}$ e velocidade de varredura de $v= 20 \text{ mVs}^{-1}$. As correntes de pico e limites de detecção são coerentes com os resultados da literatura para estes eletrodos.

Os eletrodos de pasta de carbono e de filme de PANi modificados com LigS apresentaram bons resultados tanto na presença de íons cobre (faixa de oxidação dos grupos fenilpropânicos e outros grupos carboxílicos e oxigenados) quanto na presença de íons cromo (faixa de clivagem alcalina e hidrogenação de grupos conjugados). Os grupos funcionalizados da LigS atuam como agentes de complexação com íons de metais pesados como íons cobre e íons cromo e esta interação facilita a deposição do material, no caso dos íons cobre e dos íons cromo em meio aquoso. No caso de íons cobre ocorre a adsorção com posterior redução no caso dos íons dicromato e outros complexos de íons cromo, ampliando o sinal registrado. A ação de eletrocatalisador do polímero condutor permite a redução dos íons cromo enquanto que a LigS atua como agente complexante ou para a nucleação do depósito, no caso dos íons cobre ou para a redução dos complexos de íons cromo. Os polímeros condutores sintetizados na presença de LigS e as pastas de carbono modificadas com LigS apresentam potencial para a aplicação como eletrodos para a detecção de íons cobre e cromo em águas naturais.

5 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- ❖ Estudar a eletrofiação e mistura mecânica de polímeros condutores e partículas de grafite com a adição de ligantes, anti-oxidantes, fotoestabilizantes e absorvedores de UV, agentes para adesão, como copolímeros modificados por enxertia ou outros processos de reticulação com monômeros de moléculas contendo grupos polares;
- ❖ Estudar a aplicação de dissolução de polímeros em um mesmo solvente para a formação de filmes após a secagem a vácuo sobre substratos de poliestireno com contatos elétricos e substrato em grafite impresso para uso em células de três eletrodos em potenciostatos portáteis;
- ❖ Estudar depósitos eletroquímicos em materiais extrudados com granulometria e porosidade conhecida para o crescimento de filmes de polianilina com LigS que sirvam de substrato para o crescimento de outros filmes por outras técnicas como LbL e Lagmuir-Blodget;
- ❖ Investigar metodologias para avaliação de envelhecimento destes materiais propostos pela ação de UV-Vis e IR;
- ❖ Utilizar de analisadores de injeção de fluxo (FIA) para os eletrodos de filmes poliméricos, em substratos planos;
- ❖ Estudar análise em Campo de aquíferos e validação da técnica de VPD para amostras naturais com os eletrodos apresentados neste trabalho.

6 - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] FLORENCE, T. M. "Electrochemical techniques for trace elements speciation in water", IN: *Trace Elements Speciation: Analytical Methods and Problems for Trace Element Speciation in Aquatic Sample*, BATLEY, G. E. (ed), USA, CRC Press Inc., 1985, p. 77-116.
- [2] WOLT, J. D. "Chemical Availability", IN: *Soil Solution Chemistry – Applications to environmental science and agriculture*, USA, John Wiley and Sons Inc., 1994, p. 209-219.
- [3] TARBUCK, E. J.; LUTGENS, F. K. *Earth Science*, 7th edition, Macmillian College Publishing Company, 1994, 659 p.
- [4] BROWN, R. B.; ZELLERS, E. T. "Environmental monitoring", IN: *Sensors – A Comprehensive Survey. Fundamentals and General Aspects*, GÖPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J. N. (Eds), **1**, Germany, VCH, 1991, p. 530-554.
- [5] GENTIL, V. *Corrosão*, 2^a ed., Brasil, Editora Guanabara Dois, 1982, p. 231-290.
- [6] NIENCHESKI, L. F.; ROSO, R. H. L.; BASTOS, A. P. B. "Avaliação do Potencial Sustentável de Recursos Vivos na Zona Econômica Exclusiva – Revizee" - Oceanografia Química - Levantamento Bibliográfico e Identificação do Estado Atual do Conhecimento, FURGS, DHN, MMA, CIRM, FEMAR, 1998, 153 p.
- [7] Ministério do Meio Ambiente, "Resolução CONAMA nº357, de 17 de março de 2005".
- [8] Ministério do Meio Ambiente, "Resolução CONAMA nº397, de 03 de abril de 2008".
- [9] POURBAIX, M. "Section 14 – Cu, Ag, Au", IN: *Atlas of the Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, USA and Belgium, National Association of Corrosion Engineers/ CEBELCOR, 1974, p. 384-405.
- [10] LINDER, M. C.; HAZEGH-AZAM, M., "Copper biochemistry and molecular biology" *American Journal of Clinical Nutrition*, **63** 1996, p. 7975-8115.
- [11] LEE, J. D.; MAAR J. H. *Química Inorgânica não tão Concisa*, Brasil, Ed. Edgard Blucher, 1996, cap 20, p. 355-362.
- [12] RICHARDSON, H. W.; MESHRI, D. T. "Copper compounds" IN: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **7**, 5thed., SCHWEIZER, A. E.; FOWLKES, R. L.; MCMAKIN, J. H.; WHYTE JR., T. E.; (Eds), USA, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 2010 p. 767-786.
- [13] BISWAS, A. K.; DAVENPORT, W. G. "Extractive Metallurgy of Copper", *International Series on Materials Science and Technology*, **20**, 4th edition, UK, Pergamon Press Library, 2002, 432 p.

- [14] ABC - Associação Brasileira do Cobre, Sindicel - Sindicato da Indústria de Condutores Elétricos, Trefilação, Laminação de Metais Não Ferrosos do Estado de São Paulo, "Anuário Estatístico do Cobre 2010", Brasil, 2010, 20 p.
(disponível no site: http://www.sindicelabc.org.br/anuario/2010/anu_pt_index.htm)
- [15] FLETT, D. S. "Review - New reagents or new ways with old reagents", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **74**, 1999, p. 99-105.
- [16] ROSINDA, M.; ISMAEL, C.; LURDES, M.; GAMEIRO, F.; CARVALHO, J. M. R. "Extraction Equilibrium of Copper from Ammoniacal Media with LIX 54", *Separation Science and Technology*, **39** (16), 2004, p. 3859-3877.
- [17] PERUCHI, L. A. M.; BRUNAI, E. D. "Relação entre doses de calda bordalesa e de fosfito potássico na intensidade do míldio e na produtividade da videira cv. 'Goethe'", *Ciência Rural*, **38** (9), 2008, p. 2413-2418.
- [18] BARNHART, J. "Occurrences, uses, and properties of chromium", *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **26** (1), 1997, p. S3-S7.
- [19] CARLTON, G. N. "Hexavalent chromium exposures during full-aircraft corrosion control", *American Industrial Hygiene Association Journal*, **64** (5), 2003, p. 668-672.
- [20] XING, J.; PAILTHORPE, M. T. "Low chrome dyeing - eliminating Cr⁶⁺, in the exhausted bath by using Cr(III) as the mordant", *Textile Research Journal*, **65** (2), 1995, p. 70-74.
- [21] KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. *Trace Elements in Soils and Plant*, 3rd edition, CRC Press, Inc, 2001, 331 p.
- [22] COLOMBO, W. P. "Curtumes: onde a química é uma questão de pele!", *Revista Informativo CRQ-4*, **72**, 2005, p. 4-6
- [23] SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A. *Indústria de Processos Químicos*, 4^a edição, Brasil, Editora Guanabara, 1997, p. 357-373.
- [24] RUTLAND, F. H.; KALLENBERGER, W. E.; MENDEN, E. E.; NAZARIO, C. L. "Problems Associated With Hexavalent Chromium Determination", *Journal of the American Leather Chemists Association*, **85** (9), 1990, p. 326-333.
- [25] RIVELA, B., MOREIRA, M. T.; BORNHARDT, C.; MÉNDEZ, R.; FEIJÓ, G. "Life Cycle Assesment as a Tool for the Environmental Improment of the Tannery Industry in Developing Countries", *Environmental Science & Technology*, **38**, 2004, p. 1901-1909.

- [26] BUFFLE, J.; LEPPARD, G. G., "Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1 - Structure and Behavior of Colloidal Material", *Environmental Science & Technology*, **29** (9),1995, p. 2169–2175.
- [27] BUFFLE, J.; LEPPARD, G. G. "Characterization of aquatic colloids and macromolecules. 2. - Key Role of Physical Structures on Analytical Results", *Environmental Science & Technology*, **29** (9), 1995, p. 2176-2184.
- [28] NIFANT'EVA, T.I; SHKINEV, V. M.; SPIVAKOV, B.Y.; BURBA, P. "Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview. Part 2. Evaluation of conditional stability constants by using ultrafiltration", *Talanta* **48**, 1999, p. 257–267.
- [29] BATLEY, G. E. "Collection, preparation and selection of samples for preparation of speciation analysis", IN: *Trace Elements Speciation: Analytical Methods and Problems for Trace Element Speciation in Aquatic Sample*, BATLEY, G. E. (ed),USA, CRC Press Inc., 1985, p. 1-24.
- [30] BATLEY, G. E. "Physicochemical separation Methods for trace element speciation in Aquatic Chemistry", IN: *Trace Elements Speciation: Analytical Methods and Problems for Trace Element Speciation in Aquatic Sample*, BATLEY, G. E. (ed),USA, CRC Press Inc., 1985, p. 43-76.
- [31] KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H., "The antroposphere", IN: *Trace Elements in Soils and Plants*, CRC Press, Inc, 1985, p 3-26.
- [32] LEPP, N. W., "Effects of Heavy Metals Pollution on Plants", *Pollution Monitoring Series*, **1**, UK, Applied Science Publishers, UK, 1981, p 111-143.
- [33] STUMM, W. & MORGAN, J. J., "Metal ions in aqueous solution: aspects of coordination chemistry", *Aquatic Chemistry - An Introduction Emphasizing Chemical Equilibra in Natural Waters*, USA , John Wiley and Sons, 1996, p.252-348.
- [34] BURBA P.; JAKUBOWSKI, B.; KUCKUK, R.; KÜLLMER, K.; HEUMANN, K. G.; "Characterization of aquatic humic substances and their metal complexes by immobilized metal-chelate affinity chromatography on iron(III)-loaded ion exchangers", *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, **368**, 2000, p. 689–696.
- [35] BRYAN, N., D.; JONES, M. N.; BIRKETT, J.; LIVENS, F. R. "Application of a new method of analysis of ultracentrifugation data to the aggregation of a humic acid by copper(II) ions", *Analytica Chimica Acta*, **437**, 2001, p. 281–289.
- [36] BURBA, P.; ASTER, B.; NIFANT'EVA, T.; SHKINEV, V.; SPIVAKOV, B. Y.; "Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage Ultrafiltration", *Talanta*, **45** , 1998, p. 977–988.

- [37] LEE, J. D.; MAAR J. H. *Química Inorganica não tão Concisa*, Brasil, Ed. Edgard Blucher, 1996, cap 7, p. 82-102.
- [38] POHLING, R. *Reações Químicas na Análise de Água*, Brasil, Arte Visual Graf. & Editora Ltda, 2009, 334 p.
- [39] CLESCERI, L. S.; EATON, A. D.; GREENBERG, A. E.; FRANSON, M. A. H. *Standard Methods for the Examination of Water and Waste Water*, 20th Edition, CLESCERI, L. S.; EATON, A. D.; GREENBERG, A. E. (Eds), American Public Health Association, American Water Works Association; Water Environment Federation, 1998, 1220 p.
- [40] KALCHER, K.; KALFMANN, J. M.; WANG, J.; SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; NEUHOLD, C. & YANG, Z. "Electrodes Based on Carbon Paste in Electrochemical Analysis: A Review with Particular Emphasis on the Period 1990-1993", *Electroanalysis*, **7** (1), 1995, p. 5 – 22.
- [41] SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; BAREK, J.; ZIMA, J. "Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **31** (4), 2001, p. 311–345
- [42] SAFAVI, A.; SHAMS, E. "Determination of trace amounts of copper(II) by adsorptive stripping voltammetry of its complex with pyrogallol red", *Analytica Chimica Acta*, **385**, 1999, p. 265-272.
- [43] VUKOMANOVIC, D. V.; VAN LOON, G. W.; NAKATSU, K.; ZOUTMAN, D. E. "Determination of Chromium (VI) and (III) by Adsorptive Stripping Voltammetry with Pyrocatechol Violet", *Microchemical Journal*, **57**, 1997, p. 86–95.
- [44] THOBIE-GAUTIER, C.; LOPES DA SILVA, W. T.; RESENDE, M. O. O. & EL MURR, N. "Sensitive and Reproducible Quantification of Cu²⁺ by Stripping with a Carbon Paste Electrode Modified with Humic Acid", *Journal of Environmental Science and Health – Part A Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering*, **38-A** (9), 2003, p. 1811-1823.
- [45] EL MURR, N.; KERKENI, M.; SELLAMI, A.; BEN TAARIT, Y. "The Zeolite-Modified Carbon Paste Electrode", *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **246**, 1988, p. 461-465.
- [46] SHAHABEDDIN, L.; DAMOUR, O.; BERTHOD, F.; ROUSSELLE, P.; SAINTIGNY, G., COLLOMBEL, C., "Reconstructed skin from cocultured human keratinocytes And fibroblasts on a chitosane cross-Linked collagen-gag matrix" *Journal of Materials Science-Materials In Medicine*, **2** (4), 1991, pp. 222-226.
- [47] STEVENSON, F. J. *Humus Chemistry: genesis, composition and reaction*, 2nd edition. Wiley & Sons, USA, 1994, 378 p.
- [48] JENKINSON, D. S. "The fate of plant and animals residues ", IN: *The Chemistry of Soil Process*, GREENLAND D. J., HAYES, M. B.H (Eds), Wiley & Sons, 1991, p. 505-561.

- [49] MALCOM, R. L. "Geochemistry of Stream Fulvic and Humic substances". IN: AIKEN, G., R., et alli. (Ed), *Humic Substances in Soil, Sediment & Water*, Wiley & Sons, 1985, p. 181-209.
- [50] HAYES, T. M.; HAYES, M. H. B.; SKJEMSTAD, J. O.; SWIFT, R. S.; MALCOLM, R. L. "Isolation of humic substances from soil using aqueous extractants of different pH and XAD resins, and their characterization by ¹³C-NMR" IN: *Humic Substances and Organic Matter in soil and Water Environments: Characterization, Transformation and Interactions*; CLAPP, C. E., HAYES, M. H. B., SENESI, N.; GRIFFITH, S. M. Eds.; International Humic Substances Society, Department of Soil, Water, and Climate, University of Minnesota: St. Paul, MN, 1996; p 13–24.
- [51] HAYES, M. H. B. *Humic Substances II: in search of structure*, USA, John Wiley & Sons, 1989, 764 p.
- [52] REUTER, J. H. "Importance of heavy metal – organic matter interactions in natural waters", *Geochimica and Cosmochimica Acta*, **41**, 1977, p. 325-334.
- [53] BLOOM, P. R.; MCBRIDE, M. B.; WEAVER, R. M. "Aluminum organic matter in soils: buffering and solution aluminium activity", *Journal of Soil Science Society of America*, **43**, 1979, p. 488 - 493.
- [54] GJESSING, E.T. "Ultrafiltration of Aquatic Humus", *Environmental Science & Technology*, **4** (5), 1970, p. 437-438.
- [55] FRASER, D. C. "Organic Sequestration of Copper", *Economical Geology*, **56**, 1961, p. 1063 -1078.
- [56] BONOTO, D. M.; SILVEIRA E. N. *Geoquímica do Urânio*, Brasil, Ed. Unesp, 2006, cap. 2, p. 42-44
- [57] da SILVA, W. T.; THOBIE-GAUTIER, L. C.; REZENDE, M. O.; EI MURR, O. N. "Electrochemical Behavior of Cu²⁺ on Carbon Paste Electrode Modified by Humic Acid, Cyclic Voltammetry Study", *Electroanalysis*, **14**, p. 71-77, 2002.
- [58] DUPUY, N.; DOUAY, F. "Infrared and Chemometrics Study of the Interaction Between Heavy Metals and Organic Matter in Soils", *Spectrochimica Acta Part A*, **57**, 2001, p. 1037 - 1047.
- [59] STACKHOUSE, R. A.; BENSON, W. H. "The Effect of Humic Acid on the Toxicity and Bioavailability of Trivalent Chromium", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **17**, 1989, p 105-111.
- [60] SANTOS, H. F. "Análise Conformacional de Modelos de Lignina", *Química Nova*, **24** (4), 2001, p. 480-490.
- [61] MORAIS, L. C. *Preparação e Caracterização de Novos Materiais à base de Amido e Lignina*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – IQSC/USP, 2003. Tese de doutorado, 146 p.

- [62] ALDER, E. "Lignin chemistry – past, present, and future", *Wood Science and Technology*, **11**, 1977, p. 169-218.
- [63] GLASSER, W. G. "Classification of lignin according to chemical and molecular structure", IN *Lignin: Historical, Biological, and Materials Perspectives*, Glasser, W. G.; Northey, R.A. & Schultz, T. P. (Eds.), Washington D. C., *American Chemical Society Symposium Series*, **742**, 2000, p. 216-238.
- [64] AMORIM, L. V. *Melhoria, Proteção e Recuperação da Reologia de Fluidos Hidroargilosos para Uso na Perfuração de Poços de Petróleo*. Campina Grande, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos – UFCG, 2003. Tese de doutorado, 290 p.
- [65] VON BORSTEL, D.; HOOGESTRAAT, G.; ZIECHMANN, W. "Efficiency of lignosulfonates and humic-related substances as expanders in negative electrodes of the lead/acid system", *Journal of Power Sources*, **50** (1), 1994, p. 131-140.
- [66] MILCZAREK, G. "Lignosulfonate-Modified Electrodes: Electrochemical Properties and Electrocatalysis of NADH Oxidation", *Langmuir*, **25** (17), 2009, p. 10345–10353.
- [67] ZUMAN, P. & RUPP, E. B. "Humic Acids – Are They Natural Products?", *Croatica Chemica Acta*, **79**, (1), 2006, p. 57-65.
- [68] QIUFENG LÜ; CHUNYU WANG; XIANSU CHENG; "One-step preparation of conductive polyaniline-lignosulfonate composite hollow nanospheres", *Microchimica Acta*, **169**, 2010, p. 233–239.
- [69] ROY, S.; FORTIER, J. M.; NAGARAJAN, R.; TRIPATHY, S.; KUMAR, J.; SAMUELSON, L. A. and BRUNO, F. F.; "Biomimetic Synthesis of a Water Soluble Conducting Molecular Complex of Polyaniline and Lignosulfonate", *Biomacromolecules*, **3** (5) , 2002, p. 937–941.
- [70] NABID, M. R.; SEDGHI, R.; JAMAAT, P. R.; SAFARI, N.; ENTEZAMI, A. A.; "Synthesis of Conducting water-Soluble Polyaniline with Iron (III) porphyrin", *Journal of Applied Polymer Science*, **102** , 2006, p. 2929-2934.
- [71] MATTOSO, L. H. C. *Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilina seus Derivados*. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – UFSCar, 1993. Tese de doutorado, 195 p.
- [72] VENÂNCIO, E. C.; CONSOLIN FILHO, N.; CONSTANTINO, C. J. I.; MARTINNETO, L.; MATTOSO, H.,C.; "Studies on the Interaction Between Humic Substances and Conducting Polymers for Eletrodo Application", *Journal of Brazilian Chemical Society*, **16** (1), 2005, p. 24-30.
- [73] LEITE, F. L.; FIRMINO, A.; BORATO, C. E.; MATTOSO, L. H. C.; LOPES DA SILVA, W. T.; OLIVEIRA JR, O. N.; "Sensor arrays to detect humic substances and Cu(II) in waters", *Synthetic Metals*, **159** (21-22), 2009, p. 2333-2337.

- [74] MEDEIROS, E. S.; PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; “Sensing Applications of Conjugated Polymers”, IN: *Encyclopedia of Sensors*, GRIMES, C. A.; DICKEY, E. C.; PISHKO, M. V. (Org.), **10**, 2005, p. 1-36.
- [75] MAKEIFF, D. A.; HUBER, T. A.; DIEP, M. A. “Complex Permittivity of Polyaniline-Carbon Nanotube and Nanofibre Composites in the X-band – Carbon Nanostructured Composites (PMMA composites)”, Defense Research and Development Canada Technical Memorandum, TM 2004,**124**, DRDC Atlantic, 2005, 50p.
- [76] WHYOF, J. R.; PHOL, H. A. “Hyper-electronic Polarization, a New Type of Polarization in Solids” pp, In: *1969 Annual Report - Conference National on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Commission on Sociotechnical Systems, National Research Council, National Academy of Sciences, Washington D. C., 1970, p. 69-76.
- [77] PHOL, H. A. ”Charge Transport and Storage in Eka-Conjugated Polymers”, IN: *1976 Annual Report - Conference National on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena*, Commission on Sociotechnical Systems, National Research Council, National Academy of Sciences, Washington D. C., 1978, p.146-150.
- [78] MARINHO, J. R. D. *Macromoléculas e polímeros*, 1ª edição, Ed. Manole, 2005, cap. 7, p.295-408.
- [79] VALENCIANO, G. R.; JOB, A. E.; MATTOSO, L. H. C. ” Improved conductivity of films of ultra high molecular weight polyethylene and polyaniline blends prepared from an m-cresol/decaline mixture”, *Polymer*, **41**, 2000, p. 4757 - 4760.
- [80] HOPKINSA, A. R.; SAWALL, D. D.; VILLAHERMOSA, R. M.; LIPELESA, R.A. “Interfacial synthesis of electrically conducting polyaniline nanofiber composites” *Thin Solid Films*, **469–470**, 2004, p. 304–308.
- [81] ODIAN, G. “Principles of Polymerization”, 4th ed, USA, John Wiley and Sons, 2004, p. 165-166.
- [82] HUBER, T. A.; DIEP, M. A. “Synthesis and Characterization of Polyaniline – Carbon Nanostructured Composites”, Defense Research and Development Canada Technical Memorandum, TM 2003,**206**, DRDC Atlantic, 2003, 24 p.
- [83] MEDEIROS, E. S.; GREGÓRIO, R.; MARTINEZ, R. A.; MATTOSO, L. H. C. “A Taste Sensor Array Based on Polyaniline Nanofibers for Orange Juice Quality Assessment”, *Sensor Letters*, **7** (1), 2009, p. 24-30.
- [84] VENANCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C.; HERRMANN JÚNIOR, P. S. P.; MAC DIARMID, A. G. “Line patterning of graphite and the fabrication of cheap, inexpensive, ‘throwaway’ sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **130** (2), 2008, p. 723-729.

- [85] MIRMOHSENI, A.; OLAD, A. "Detection and determination of Cr⁶⁺ in solution using polyaniline modified quartz crystal electrode", *Journal of Applied Polymer Science*, **85** (13), 2002, p 2772 - 2780.
- [86] VISWANATHAN, T. *Catalytic Effects of Transition Metal Ions in the Synthesis of Polyaniline Grafted Lignosulfonic Acid*, Patent nº US 6916900 B1, 2005.
- [87] TAYLOR, K. K.; COLE, C. V.; SOORA, R.; DILDAY, J. C.; HILL, A. M.; BERRY, B.; VISWANATHAN, T. "The use of lignosulfonic acid in the synthesis of water-dispersible polyaniline", *Journal of Applied Polymer Science*, **108** (3), 2008, p. 1496 - 1500.
- [88] HIGUCHI, M.; IMODA, D.; HIRAO, T. "Redox Behavior of Polyaniline – Transition Metal Complexes in Solution", *Macromolecules*, **29**, (25) 1996, p. 8277-8279.
- [89] VISWANATHAN, T. *Lignosulfonic Acid-Doped polyaniline composites with Carbon Allotropes*, US Patent nº 7,063,808 B1, 2006.
- [90] BERRY, B. C.; VISWANATHAN, T. "Lignosulfonic acid-Doped Polyaniline (LIGNO-PANITM)" IN: *Chemical Modification, Properties and Usage of Lignin*, HU, T.,Q. (ed), New York, USA, Kluwer Academic/Plenum publishers, 2002, p 21-40.
- [91] MATTOSO, L. H. C. "Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades". *Química Nova*, **19** (4), 1996, p. 388-399.
- [92] HUBER, T. A. "A Literature Survey of Polyaniline, Part 1 – Polymer as a Radar Absorbing Material", Defense Research and Development Canada Technical Memorandum, TM 2003, **014**, DRDC Atlantic, 2003, 36 p.
- [93] HUBER, T. A.; EDWARDS, D. R. "Investigation into the Polyaniline and Polypyrrole Families of Conducting Polymers for Application as Radar Absorbing Materials", Defense Research and Development Canada Technical Memorandum, TM 2003, **005**, DRDC Atlantic, 2003, 30 p.
- [94] HUBER, T. A.; EDWARDS, D. R.; "Polyaniline as a Potential Radar Absorbing Material - Preliminary", Defense Research and Development Canada Technical Memorandum, TM 2003, **153**, DRDC Atlantic, 2003, 31 p.
- [95] RAY, A.; ASTURIAS, G. E.; KERSHNER, D. L.; RICHTER, A. F.; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. "Polyaniline: Doping, structure and derivatives", *Synthetic Metals*, **29** (1), 1989, p 141-150.
- [96] STILWELL, D. E.; PARK, S.M. "Electrochemistry of Conductive Polymers III. Some Physical and Electrochemical Properties Observed from Electrochemically Grown Polyaniline", *Journal of the Electrochemical Society*, **135** (10), 1988, p. 2491-2496.

- [97] GOSPODINOVA, N.; TERLEMEZYAN L.; MOKREVA, P.; TADJER, A. "A new approach to the study of oxidative polymerization of aniline and transformations of polyaniline. Support by means of the Hueckel method", *Polymer*, **37** (19), 1996, p. 4431 - 4433.
- [98] ALBUQUERQUE, J. E.; MATTOSO, L. H. C.; BALOGH, D. T.; FARIA R. M.; MASTERS, J. G; MACDIARMID, A. G. "A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines", *Synthetic Metals*, **113**, 2000, p. 19–22.
- [99] MOTHEO, A. J.; SANTOS, J. R.; VENÂNCIO, E. C.; MATTOSO, L. H. C. "Influence of Different Types of acidic dopant on the electrodeposition and properties of Polyaniline films", *Polymer*, **39** (26), 1998, p. 6877 - 6982.
- [100] BENTO, F. R. *Utilização de Técnicas Eletroquímicas para a Determinação de Cu, Cr e As em Madeira de Eucalipto Preservada com Produtos Hidrossolúveis*. Curitiba, Programa de Pós-Graduação em Química-UFPR, 2004. Dissertação de mestrado, 117p.
- [101] ZIMER, A. M. *Desenvolvimento de uma metodologia para a Determinação de Cu, Cr e As Utilizando Microeletrodos*. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2005. Dissertação de mestrado, 126p.
- [102] GRANDKE, T.; HESSE, J. "Introduction", IN: *Sensors – A Comprehensive Survey. Chemical and Biochemical Sensors - Part I*. GÖPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J. N.; JONES, T. A.; KLEITZ, M.; LUNDSTRÖM, I.; SEYAMA, T. (Eds), **1**, Germany, VCH, 1991, p. 1-16.
- [103] KANDASAMY, N.; ABDELWAHED, S.; HAYES, J. P. "Self-Optimization in Computer Systems via Online Control: Application to Power Management", *Proceedings of the International Conference on Autonomic Computing (ICAC'04)*, IEEE, 2004, p. 54-61.
- [104] TABIB-AZAR, M. "Sensor Parameters", IN: *Sensors – A Comprehensive Survey. Chemical and Biochemical Sensors - Part I*. GÖPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J. N.; JONES, T. A.; KLEITZ, M.; LUNDSTRÖM, I.; SEYAMA, T. (Eds), **1**, Germany, VCH, 1991, p. 18-43.
- [105] GÖPEL, W. "Specific Molecular Interactions and Detection Principles", IN: *Sensors – A Comprehensive Survey. Chemical and Biochemical Sensors - Part I*. GÖPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J. N.; JONES, T. A.; KLEITZ, M.; LUNDSTRÖM, I.; SEYAMA, T. (Eds), **1**, Germany, VCH, 1991, p. 120-157.
- [106] WANG, J. "Glucose Biosensors: 40 Years of Advances and Challenges", *Electroanalysis*, **13** (12), 2001, p. 983-988.
- [107] COLOMBO, C.; VAN DEN BERG, C. M. G. "In-Line Deoxygenation For Flow Analysis With Voltammetric Detection", *Analytica Chimica Acta*, **377**, 1998, p.229-240.

- [108] KETATA, C.; ROCKWELL, M. C.; RIORDAN, D. "Development of expert systems for stream sampling in mineral processing plants", *Artificial Intelligence in Engineering*, **14**, 2000, p. 191–197.
- [109] ZAMZOW, H.; COALE, K. H.; JOHNSON, K. S.; SAKAMOTO, C. M.; "Determination of Copper Complexation in Seawater Using Flow Injection Analysis with Chemiluminescence Detection", *Analytica Chimica Acta*, **377**, 1998, p.133-144.
- [110] RESLING, J. A.; MEASURES, C. I. "Fluorometric Determination of Al in Seawater by Flow Injection Analysis with In-line Preconcentration", *Analytical Chemistry*, **66** (11), 1994, p. 4105-4141.
- [111] OKAMURA, K.; GAMO, T.; OBATA, H.; NAKAYAMA, E.; KARATANIC H.; NOZAKI, Y. "Selective and Sensitive Determination of Trace Manganese in Sea Water by Flow Through Technique Using Luminol-Hydrogen Peroxide Chemiluminescence Detection", *Analytica Chimica Acta*, **377** (2-3), 1998, p. 125-131
- [112] COLBERT, D.; JOHNSON, K. S.; COALE, K. H. "Determination of cadmium in seawater using automated on-line preconcentration and direct injection graphite furnace atomic absorption spectrometry", *Analytica Chimica Acta*, **377** (2-3), 1998, p. 255-262.
- [113] BRAUNGARDT, C.; ACHTERBERG, E. P.; NIMMO, M. "On-line voltammetric monitoring of dissolved Cu and Ni in the Gulf of Cadiz, south-west Spain", *Analytica Chimica Acta*, **377**, 1998, p. 205-215.
- [114] DE JONG, J. T. M.; BOYE, M.; SCHOEMANN, V. F.; NOLTING, R. F.; DE BAAR, H. J. W. "Shipboard techniques based on Flow injection analysis for measuring dissolved Fe, Mn and Al in seawater", *Journal of Environmental Monitoring*, **2**, 2000, p. 496-502.
- [115] DOCK, E.; RUZGAS, T. "Screen-Printed Carbon Electrodes Modified with Cellobiose Dehydrogenase: Amplification Factor for Catechol vs. Reversibility of Ferricyanide", *Electroanalysis*, **15** (5 – 6), 2003, p. 492 – 498.
- [116] MASCINI, M.; TURNER, A. P. F. "Characterisation of screen-printed electrodes for detection of heavy metals ", *Mikrochimica Acta*, **131**, (1-2), 1999, p. 65-73.
- [117] PALCHETTI, I.; UPJOHN, C.; TURNER, A. P. F. MASCINI, M. M. "Disposable screen-printed electrodes (SPE) mercury-free for the lead detection", *Analytical Letters*, **33** (7), 2000, p. 1231-1246.
- [118] PALCHETTI, I. G.; MASCINI, M. "New procedures to obtain electrochemical eletrodos for heavy metal detection", *Analytical Letters*, **34** (6) 2001, p.825-840.
- [119] KONCHI, R.; GLAB, S.; DZIWULSKA, J.; PALCHETTI, I.; MASCINI, M. "Disposable strip potentiometric electrodes with-solvent-polymeric ion-selective membranes fabricated using screen-printing technology", *Analytica Chimica Acta*, **385** (1-3), 1999, p. 451-459.

- [120] PALCHETTI, I.; MASCINI, M.; MINUNNI, M.; BILIA, A. R.; VINCIERI F. F. "Disposable electrochemical eletrodo for rapid determination of heavy metals in herbal drugs", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **32**, 2003, p. 251-256.
- [121] WHITWORTH, D. J.; ACHTERBERG, E. P.; NIMMO, M.; WORSFOLD, P. J. "Validation and in situ application of an automated dissolved nickel monitor for estuarine studies", *Analytica Chimica Acta*, **377** (2-3), 1998, p. 217-228.
- [122] SVANCARA, I.; VYTRAS, K.; BAREK, J.; ZIMA, J. "Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis", *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **31** (4), 2001, p. 311-345.
- [123] BRAININA K. H.; NEYMAN, E. "Electroanalytical stripping methods", IN: *Chemical Analysis – A Series of Monographs On Analytical Chemistry and Its Applications*, Winefordner, J. D. (Ed), USA , John Wiley & Sons., 1993, p. 49-69.
- [124] CHEN, B.; GOH, N. K. & CHIA, L. S. "Determination of copper by zeolite molecular sieve modified electrode", *Electrochimica Acta*, **42** , 1997 , p. 595-604.
- [125] ETIENNE, M.; BESSIERE, J. & WALCARIUS, A. "Voltammetric detection of copper(II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica Electrodes and Actuators B – CHEMICAL", **76** , 2001, p. 531-538.
- [126] GISMERA, M. J.; HUESO, D.; PROCOPIO, J. R & SEVILLA, A. T. "Ion-selective carbon paste electrode based on tetraethyl thiuram disulfide for copper(II) and mercury(II)", *Analytica Chimica Acta*, **524**, 2004, p. 347-353.
- [127] GISMERA, M. J.; PROCOPIO, J. R.; SEVILLA, M. T. & HERNANDEZ, L. "Copper(II) ion-selective electrodes based on dithiosalicylic and thiosalicylic acids" *Electroanalysis*, **15** (2) ,2003, p. 126-132.
- [128] YANTASEE, W.; LIN, Y. H.; FRYXELL, G. E. & BUSCHE, B. J. "Simultaneous detection of cadmium, copper, and lead using a carbon paste electrode modified with carbamoylphosphonic acid self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS)" *Analytica Chimica Acta*, **502** , 2004, p. 207-212
- [129] YANTASEE, W.; LIN, Y.; ZEMANIAN, T. S.; FRYXELL, G. E. "Voltammetric detection of lead (II) and mercury (II) using a carbon paste electrode modified with thiol self-assembled monolayer on mesoporous silica (SAMMS)", *The Analyst*, **128**, 2003, p. 467–472.
- [130] SADEGHI, M. S.; ESLAHI, M. A.; NASERI, H.; SHARGHI, N. H.; SHAMELIC, A. "Copper Ion Selective Membrane Electrodes Based on Some Schiff Base Derivatives", *Electroanalysis*, **15** (15-16), 2003, p.1327-1333.

- [131] JING FAN; XUEJING SHEN & JIANJI WANG “Determination of stability constants of copper(II)-glycine complex in mixed solvents by copper(II)-selective electrode”, *Electroanalysis*, **13** (13), 2001, p.1115-1118.
- [132] TOMOVA, R.; STOYCHEVA-TOPALOVA, R.; BUROFF, A. “Ion-Selective Membranes Based On Chalcogenide Glasses”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, **7** (3), 2005, p. 1399 - 1406.
- [133] GHOLIVAND, M. B.; SHARIFPOUR, F. “Chromium(III) ion selective electrode based on glyoxal bis(2-hydroxyanil)”, *Talanta*, **60** (4) 2003, p. 707-713.
- [134] GHOLIVAND, M. B.; RAHEEDAYAT, F. “Chromium(III) Ion Selective Electrode Based on Oxalic Acid Bis(Cyclohexylidene Hydrazide)”, *Electroanalysis*, **16** (16), 2004, 1336-1342.
- [135] FREY, H-H.; MCNEIL, C. J.; KEAY, R. W.; BANNISTER, J. V. “Characterization of a Copper Detecting Amperometric Electrode”, *Electroanalysis*, **10** (7), 1998 p. 480 – 485.
- [136] PRAKASH, R.; SRIVASTAVA, R. C.; SETH, P. K. “Estimation of Copper in Natural and Blood Using Anodic Stripping Differential Pulse Voltammetry over a Rotating Side Disk Electrode”, *Electroanalysis*, **14** (4), 2002, p. 303-308.
- [137] YOUNG-WOO CHOI, SEUNG-HYEON MOON “Determination of Cr⁶⁺ Using a Pulse Amperometric Method with an Ionophore-Immobilized Membrane Electrode”, *Electroanalysis*, **16** (11), 2004, p. 932 - 937.
- [138] BRAININA K. H., NEYMAN E. “Electroanalytical Stripping Methods”, IN: *Chemical Analysis: A Series of Monographs On Analytical Chemistry and Its Applications* WINEFORDNER, J. D. (Ed), USA, John Wiley & Sons., 1993, p. 71-79
- [139] DECHER, G.; HONG, J. D. “Buildup of Ultrathin Multilayer Films by a Self-Assembly Process. 2: Consecutive Adsorption of Anionic and Cationic Bipolar Amphiphiles and Polyelectrolytes on charged surfaces”, *Berichte Der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics*, **95** (11), 1991, p.1430-1434.
- [140] GOODING, J. J.; MEARNS, F.; YANG, W.; JINGQUAN LIU “Self-Assembled Monolayers into the 21st Century: Recent Advances and Applications”, *Electroanalysis*, **15** (2), 2003, p. 81-96.
- [141] RIVAS, B. L.; SANCHEZ, C. O. “Synthesis, Characterization, and Electrical Conductivity of Polyaniline Derivatives: Study with the Metal Ions Cu²⁺, Ni²⁺, and Co²⁺”, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 2001, p. 330–337.
- [142] PATERNO, L. G.; MATTOSO, L. H. C.; OLIVEIRA JR., O. N. “Filmes Poliméricos Ultrafinos Produzidos pela Técnica de Automontagem: Preparação, Propriedades e Aplicações”, *Química Nova*, **24** (2) , 2001, p. 228-235.

- [143] FUNGARO, D. A. “Determinação voltamétrica de Cd e Pb usando eletrodo modificado com polianilina sulfonada”, *Eclética Química Acta* , **29**, (1), 2004, p. 63-69.
- [144] MALINAUKAS, A. “Electrocatalysis at Conducting Polymers”, *Synthetic Metals*, **107**, 1999, p. 75-83.
- [145] RUOTOLO, L. A. M. & GUBULIN, J.C. “Reduction of hexavalent chromium using polyaniline films. Effect of film thickness, potential and flow velocity on the reaction rate and polymer stability”, *Journal of Applied Electrochemistry*, **33**, 2003, p. 1217–1222.
- [146] AMINI, B. & LOWENKRON, S. “Aniline” IN: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **2**, 5th ed., SCHWEIZER, A. E.; FOWLKES, R. L.; MCKIMIN, J. H.; WHYTE JR., T. E.; (Eds), USA, Wiley-Interscience Publication, John Wiley & Sons, 2010, p. 783-809.
- [147] GUANG-MING, Z.; LIN, T.; GUO-LI, S.; GUO-HE, H.; CHENG-GANG, N. “Determination of trace chromium(VI) by an inhibition-based enzyme biosensor incorporating an electropolymerized aniline membrane and ferrocene as electron transfer mediator”, *International Journal of Environmental & Analytical Chemistry*, **84**, (10) , 2004, p. 761 – 774.
- [148] MIRMOHSENI A.; OLADGARAGOZE, A. “Detection and determination of Cr⁶⁺ in solution using polyaniline modified quartz crystal electrode”, *Journal Applied Polymer Science*, **85**, 2002, p. 2772-2780.
- [149] OGOREVC, B.; XIAOHU, CAI; GRABEC, I. “Determination of traces of copper by anodic stripping voltammetry after its preconcentration via an ion-exchange route at carbon paste electrodes modified with vermiculite”, *Analytica Chimica Acta - Fifth European Conference on Electroanalysis*, **305** (1-3), ,1995, pp 176-182
- [150] SINGH, A. K.; MEHTA, S.; JAIN, A. K. “Selective electrochemical eletrodo for copper (II) ion based on chelating ionophores”, *Analytica Chimica Acta*, **575** (1), 2006, p. 25-31.
- [151] GISMERA, M. J.; SEVILLA, M.T.; PROCOPIO, J. R. “Flow and batch systems for copper(II) potentiometric sensing”, *Talanta*, **74** (2), 2007, p. 190-197.
- [152] POURBAIX, M. “Section 10 – Cr, Mo, W”, IN: *Atlas of the Electrochemical Equilibra in Aqueous Solutions*, USA and Belgium, National Association of Corrosion Engineers/ CEBELCOR, 1974, p. 256-286.
- [153] BÍCIO, B. N.; SCAMÍNIO, S. I.; BRUNS, R. E. “Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria”, 4^a ed., Editora da Unicamp, 2010, 414 p.
- [154] MASSART, D. L.; DEMING, S. M.; VANDEGINSTE, B.G.M.; MICHOTTE, Y.; KAUFMAN, L. “Chemometrics: a textbook” , 1988, **2**, Elsevier Science, 500p.

- [155] WIEMHÖFER, H. D. "Specific Features of Electrochemical Sensors". IN: *Sensors – A Comprehensive Survey. Fundamentals and General Aspects*, GÖPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J. N.; JONES, T. A.; KLEITZ, I.; LUNDSTRÖM, SEYAMA, T. (Eds), **2**, Germany, VCH, 1991, p. 530-554.
- [156] HARRIS, D. C. "Análise Química Quantitativa", 6ª ed. LTC, 2005, p. 301-327.
- [157] Swift, R. S. "Method for Extraction of IHSS Soil Fulvic and Humic Acids - Organic matter characterization (chap 35)". IN D.L. SPARKS et alli. (Eds) *Methods of soil analysis. Part 3. Chemical Methods, Soil Science Society of America Book Series*, **5**, USA, 1996, p. 1018-1020.
- [158] Site comercial da marca TIMCAL (www.timcal.com). Último acesso: maio. 2010
- [159] MARTINS, R. N. *Influência de recobrimentos de carbono no processo de deposição de parafinas*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia – UFRJ, Dissertação de mestrado, 2005, 69 p.
- [160] CURBELO, F. D. S. *Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFRN, Tese de doutorado, 2006, 169 p.
- [161] OLIVEIRA, I. R.; STUDART, A. R.; SILVA JÚNIOR F. A.; PANDOLFELLI, V. C. "Estabilização de suspensões aquosas contendo grafite", *Cerâmica*, **46** (300), 2000, p. 186-195.
- [162] LOPES, C. N. *Síntese e Caracterização do compósito de Poliestireno/Grafite produzido através do processo de polimerização em Suspensão IN SITU*, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFSC, Tese de Doutorado, 2006, 144p.
- [163] UMESH, P. A.; RALPH, S. A. "FT-RAMAN Spectroscopy of Wood: identifying Contributions of Lignin and Carbohydrate Polymers in the Spectrum of Black Spruce (*Picea mariana*)", *Applied Spectroscopy*, **51** (11), 1997.
- [164] CANELLAS, P. L.; SANTOS, G. A.; RUMJANEK, V. M.; MORAES, A. A.; GURIDI, F. "Distribuição da matéria orgânica e características de ácidos húmicos em solos com adição de resíduos de origem urbana", *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, **36**, 2001, p 1529-1538.
- [165] GANG WU; LI LI; JING-HONG LI; BO-QING XU "Methanol electrooxidation on Pt particles dispersed into PANI/SWNT composite films", *Journal of Power Sources*, **155**, 2006, p. 118–127.
- [166] DIAS, B. L.; GIROTTO, E. M.; MATOS, R.; SANTOS M. J. L.; DE PAOLI, M. A.; GAZOTTI, W. A. "Electrochemical and Electrochromic Properties of Poly(4,4-dimethoxy 3'-methyl 2,2':5',2" terthiophene)", *Journal of Brazilian Chemical Society*, **16** (4), 2005, p. 733-738.

- [167] AUDEBERT, P.; MIOMANDRE, F. “Electrochemistry of Conducting Polymers”. *Handbook of Conducting Polymers – Conjugated Polymers, Theory, Synthesis, Properties and Characterization*, 3rd Ed., SKOTHEIM, T., A.; REYNOLDS, J., R. (Eds), CRC press, 2008, p. 18.1-18.40.
- [168] COLTHUP, N. B.; WIBERLEY, S. E. “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, 3rd Edition, 1990, 547p.
- [169] DOLPHIN, D. & WICK, A. “Tabulation of Infrared Spectral Data”, Wiley, New York, 1977, 180p.
- [170] SHCKLETTE, L.; WOLF, W. J.; GOULD F. S. & BAUGHMAN, R. H. *Journal of Chemical Physics*, **88**, 1988, p. 39-55.
- [171] SILVA, J. E. P., TEMPERINI, M. L.A. TORRESI, S. I. C. “Characterization of Conducting Polyaniline Blends by Resonance Raman Spectroscopy”, *Journal of Brazilian Chemical Society*, **16** (3A), 2005, p. 322-327.
- [172] GARCIA, A. F. ; ROLLEMBERG, M. C. “Determinação Voltamétrica do Herbicida Glifosato em Águas Naturais Utilizando Eletrodo de Cobre”, *Quim. Nova*, **30** (7), p.1592-1596, 2007.
- [173] MIRMOHSENI, A.; OLADGARAGOZE, A. “Detection and determination of CrVI in solution using polyaniline modified quartz crystal electrode”, *Journal of Applied Polymer Science*, **85**, 2002, p. 2772–2780.
- [174] “Vocabulário Internacional de Termos Fundamentais e Gerais de Metrologia – Portaria INMETRO 029, 1995”, INMETRO, MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR, Editora SENAI – RJ, 2007.
- [175] INMETRO, “Princípios das Boas Práticas de Laboratório - BPL”, julho 2009.
- [176] ABNT NBR ISO/IEC 17025:2005 “Requisitos Gerais para Competência de Laboratórios de Ensaio e Calibração”.

A-1. Microscopia de Força Atômica de Filmes Depositados Eletroquimicamente em Pasta de Carbono

Para estudo de rugosidade da superfície de os filmes crescidos eletroquimicamente em pasta de carbono, estes eram cuidadosamente removidos do suporte em vidro da pasta juntamente com a pasta para serem levados a uma câmara de 'sputtering' para o depósito de filme de ouro e então enviadas para avaliação da morfologia dos filmes de PANi por Microscopia de Força Atômica (AFM). Para a observação de tais superfícies, foi escolhida a dopagem com HCl, em pasta de carbono preparada com a proporção de pó de grafite: óleo mineral de 75:25.

As imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram obtidas de depósitos de polianilina em pasta de carbono, com o objetivo de acompanhar a rugosidade do filme formado, usando o modo de aquisição por modo contato, ou seja, a sonda (*tip*) aproxima-se ao máximo possível da superfície da amostra. As condições experimentais para a obtenção das imagens foram: Temperatura 25 °C Umidade Relativa de 50%.

O equipamento utilizado foi o Molecular Imaging Pico LE TM operando no modo contato. Os *cantilevers* usados são de nitreto de silício de formato triangular, com constante de força nominal e comprimento de 0,12 Nm⁻¹ e 180 nm, respectivamente. O *tip* tem base piramidal e diâmetro típico de 20 nm.

A obtenção das imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM), de depósitos de polianilina em pasta de carbono, tiveram por objetivo avaliar a superfície do filme formado.

As imagens mostradas nas FIGURA A-1.1(a) e FIGURA A-1.1(b) correspondem ao depósito polianilina formado na síntese eletroquímica de solução contendo 0,1 mol L⁻¹ de monômero e 0,1 mol L⁻¹ de HCl, em substrato de pasta de carbono preparada nas condições citadas acima.

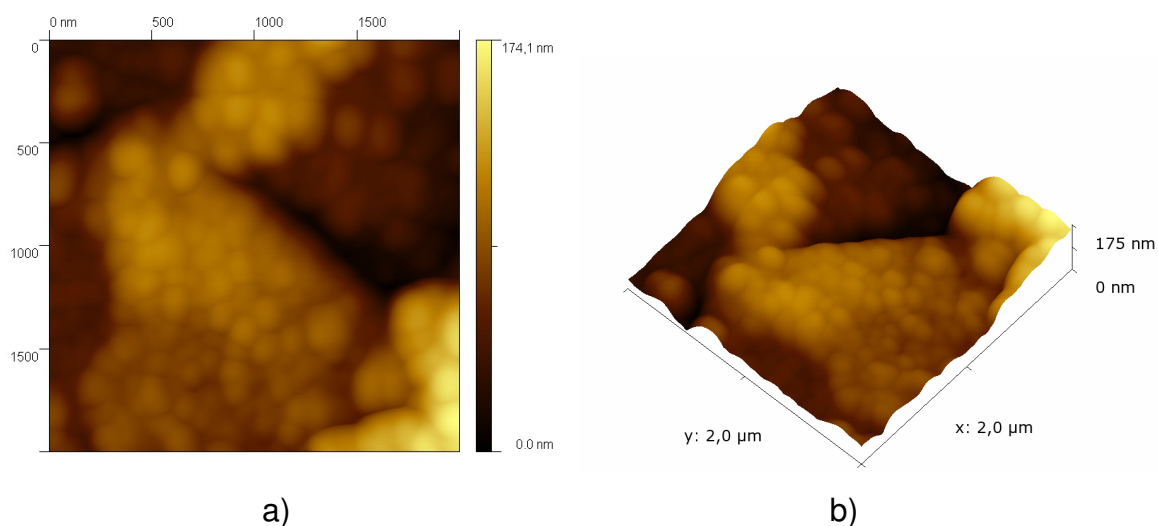


FIGURA A-1.1: AFM para depósito eletroquímico de PAAni/HCl em pasta de carbono (grafite MB15) a) visão no plano xy. b) visão em perspectiva.

O tamanho das partículas que compõem os aglomerados é de 100 nm. A forma dos depósitos é globular e os mesmos estão sobre as partículas de grafite. Os vales em forma de fendas correspondem ao limite entre as partículas de grafite.