

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

**“AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE DIFERENTES
TIPOS DE NANOTUBOS DE CARBONO NA
DETERMINAÇÃO DE ÍONS METÁLICOS E ÁCIDO
MEFENÂMICO”**

Luciana Zidoi *

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

Orientadora: Prof(a). Dr(a). Lucia Helena Mascaro

*** Bolsista Capes**

São Carlos - SP

2008

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

Z64ad

Zidoi, Luciana.

Avaliação do desempenho de diferentes tipos de nanotubos de carbono na determinação de íons metálicos e ácido mefenâmico / Luciana Zidoi. -- São Carlos : UFSCar, 2008.

77 f.

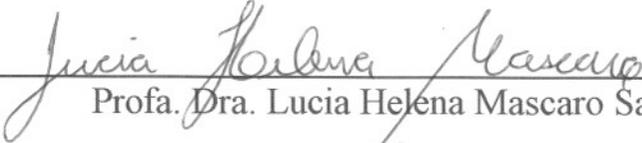
Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Nanotubos de carbono. 2. Íons metálicos. 3. Ácido mefenâmico. I. Título.

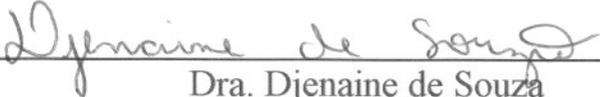
CDD: 620.193 (20ª)

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

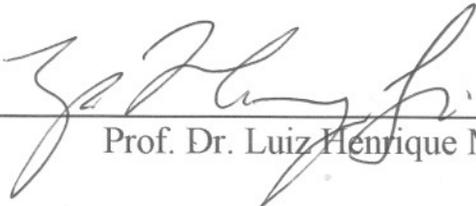
*Assinaturas dos membros da banca examinadora que avaliaram e aprovaram a defesa de dissertação de mestrado da candidata **Luciana Zidoi** realizado em 12 de março de 2008:*



Prof. Dra. Lucia Helena Mascaro Sales



Dra. Djenaine de Souza



Prof. Dr. Luiz Henrique Mazo

Dedico este trabalho a minha querida filha Victória, que várias vezes, derramou lágrimas na minha partida, mas que foi surpreendentemente madura, aos 5 anos de idade, por tentar entender os meus motivos.

Ao meu marido Victor, pela força e incentivo na hora em que tive que decidir entre o vir e o não vir. Eu vim, foi muito difícil, mas... conseguimos.
Amo vocês, obrigada por tudo.

Ofereço aos meus pais Lucia e Osmar, por sempre estarem ao meu lado, e por serem meus
espelhos de luta e coragem.
Aos meus irmãos Luiz Paulo e Luiz Fernando, que vocês tenham sempre a oportunidade de tentar
e a esperança de vencer!

AGRADECIMENTOS

- A Deus pela força e coragem;
- A professora e orientadora Lucia, por ter me recebido com carinho e atenção quando bati a sua porta, há dois anos, e por ter me dado à oportunidade, além do aprendizado é claro, de estar aqui hoje concluindo mais uma etapa de minha vida;
- Aos professores Adhemar, Ernesto e Rose pelo ensinamento e incentivo;
- Aos amigos Kleber e Franciele, por ... são tantos os agradecimentos que não caberiam nesta página;
- Ao amigo Fábio, pela verdadeira amizade e companhia de sempre;
- A amiga Luciana, por ter me feito enxergar o verdadeiro significado da vida, através de longas conversas e tantas risadas;
- Aos amigos Robinho e Paola, que além da amizade nunca me esqueceram na hora do jantar;
- Aos amigos Wagner e Valéria, que estão sempre lutando pelos seus objetivos e mostrando que a verdadeira vitória só é conquistada depois de uma árdua batalha;
- As colegas Janaina, Cristiane e Mariane, pela companhia na conquista de um sonho;
- A mais recente amiga Djenaine, por ter me dado esperanças na hora em que cheguei a pensar em desistir;
- As sempre amigas Giovana e Adriana, por terem me feito tanta companhia quando mais precisei;
- A Aline, por ter me ensinado tanta coisa;
- Ao colega Chico, por ter me dado à oportunidade de comer a mais deliciosa lasanha, e a Amanda, pelos tantos colares, que alias, já não tenho mais onde guardar;
- Ao colega Roberto, por quase ter sido minha cobaia na determinação de insulina, se não fossem os imprevistos;
- Aos colegas do LAPE: Karina, Lucio, Elivelton e Laís;
- Aos colegas de laboratório: Murilo, Alan, Hary, Roberta, Gislene, Emerson, Alex, Sherlan, Fernando, Renato, Jaca, Leandro, Gabiru, Adriana, Maracajá e Miguel;
- Aos órgãos: CAPES, FAPESP e CNPq, pelo auxílio concedido.

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1.....	1
1- INTRODUÇÃO	2
1.1- Os nanotubos de carbono	2
1.2. Objetivo.....	7
1.3- Justificativa	7
CAPÍTULO 2.....	9
2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	10
2.1- Revisão da literatura.....	10
2.1.1- Determinação dos íons metálicos: Zn (II) , Cd (II), Pb (II) e Cu (II).....	10
2.1.2. Determinação de ácido mefenâmico	16
2.2- Eletrodos de pasta de NTCs	18
CAPÍTULO 3.....	20
3- Aspectos teóricos das técnicas eletroquímicas	21
3.1- Técnicas eletroquímicas.....	21
3.1.1- A voltametria clássica	21
3.1.2- A voltametria de pulso diferencial.....	22
3.1.3- Voltametria de redissolução	23
3.1.4- Redissolução anódica.....	24
3.2- O Tratamento de Dados.....	25
3.2.1- Método da curva de calibração.....	26
3.2.2- Método da adição de padrão	27
3.3- Eficiência do Método	28
3.3.1- Teste de recuperação.....	28
3.3.2- Amostra certificada	29
3.3.3- Determinação por um segundo método	29
CAPÍTULO 4.....	30
4- PARTE EXPERIMENTAL	31
4.1- Reagentes e soluções	31
4.1.1- Soluções tampão	31
4.1.2- Soluções estoques dos íons metálicos.....	32
4.1.3- Solução de nitrato de mercúrio.....	32
4.1.4- Solução de ferricianeto de potássio.....	32
4.1.5- Solução padrão de ácido mefenâmico	32
4.1.6- Solução da amostra do medicamento <i>Pontin</i>	32
4.2- Equipamentos.....	33
4.3- Célula e eletrodos.....	33
4.4- Construção dos eletrodos de trabalho	34
4.5- Caracterização dos eletrodos construídos.....	35

4.6- Otimização das condições experimentais para a técnica de pulso diferencial	35
4.7- Limite de detecção	36
4.8- Limite de quantificação	36
4.9- Sensibilidade	37
CAPÍTULO 5.....	38
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
5.1- Caracterização dos eletrodos de trabalho.....	39
5.2- Avaliação dos eletrodos de NTCs na determinação de íons metálicos	43
5.2.1. Otimização da adição da solução de mercúrio	43
5.2.2. Otimização do tempo de deposição dos íons metálicos.....	45
5.2.3. Aplicação dos eletrodos na determinação simultânea de Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II)...	48
5.3- Avaliação da reação de desprendimento de hidrogênio sobre os eletrodos de NTCs	59
5.4- Teste de recuperação para os íons metálicos utilizando o eletrodo NTCPMs	60
5.5- Determinação de Cu (II) em amostras reais	61
5.5.1- Análise de Cu (II) em uma amostra de madeira tratada com CCA	61
5.5.2- Análise de Cu (II) em amostra de cachaça.....	62
5.6- Determinação do ácido mefenâmico (AM)	63
5.6.1- Estudo do tempo de pré-concentração.....	63
5.6.2- Curva Analítica para o AM	64
5.6.3- Curva de Recuperação para o AM	65
5.6.4- Determinação do AM no medicamento <i>Pontin</i> 500mg	66
5.6.5- Comparação do Método Proposto.....	66
CAPÍTULO 6.....	68
6. CONCLUSÕES	69
CAPÍTULO 7.....	71
7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	72

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Evolução do número de publicações científicas anuais relacionadas com os nanotubos de carbono desde a sua descoberta em 1991. Pesquisa feita na Web of Science em 18/10/2007.	2
FIGURA 2: Representação esquemática de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) (A) e de parede simples (NTCPU) (B)	3
FIGURA 3: Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite	3
FIGURA 4: Geometrias de NTCs perfeitos: (a) <i>armchair</i> , (b) <i>zig-zag</i> , (c) <i>chiral</i>	4
FIGURA 5: Imagens de MEV de NTC alinhados. NTC alinhados perpendicularmente à superfície de um substrato (a); NTC espaçados uniformemente dentro de um arranjo de nanotubos alinhados (b); Alta densidade de NTC alinhados sobre a superfície de SiO ₂ , gerados pela oxidação de Si (c).	6
FIGURA 6: NTCs orientados horizontalmente (H) e verticalmente (V). Barra de escala de 50 μm ¹⁷	6
FIGURA 7: Representação molecular do ácido 2- [(2,3- dimetilfenil) amino] benzóico, ou seja, do ácido mefenâmico.	17
FIGURA 8: Representação esquemática da diferença de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial em instrumentos analógicos (a); em instrumentos digitais (b).	23
FIGURA 9: Voltamograma de pulso diferencial registrado em aparelhagem digital.	23
FIGURA 10: Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica (a); Voltamogramas hipotéticos envolvidos na etapa de redissolução para os íons Cd ²⁺ e Cu ²⁺ (b).	25
FIGURA 11: Representação gráfica de uma curva analítica usada em voltametria. O gráfico representa a corrente de pico vs. concentração, de um dado metal.	26
FIGURA 12: Curva de adição de padrão utilizada em voltametria.	27
FIGURA 13: Fluxograma da construção do eletrodo de trabalho.	34
FIGURA 14: Representação esquemática de uma curva analítica, a qual é possível observar o coeficiente angular da reta “b” e o coeficiente linear “a”. Da relação 3S _b / b se encontra o limite de detecção e o desvio padrão do branco (DP).	36
FIGURA 15: Voltamogramas cíclicos sobre os eletrodos NTCPM (a), NTCPU (b), NTCPMA (c), NTCPMS (d) e pasta de grafite (e) em uma solução de K ₃ [Fe(CN) ₆] 5,0 mmol L ⁻¹ em KCl 0,5 mol L ⁻¹ , variando a velocidade de varredura de 5 a 200 mV s ⁻¹	40
FIGURA 16: Curva analítica para a intensidade de corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura sobre os eletrodos de NTCPMs, NTCPU, NTCPMA, EPG e NTCPMS.	41
FIGURA 17: Voltamogramas da densidade de corrente versus o potencial aplicado sobre os eletrodos de NTCPMs, NTCPU, NTCPMA, NTCPMS e EPG na velocidade de varredura de 100 mV s ⁻¹	42
FIGURA 18: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre os eletrodos de NTCPMS (a), NTCPU (b), NTCPMA (c) e NTCPMS (d), em 1,0 mg L ⁻¹ de íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ pH 4,8, com um t _d = 120 s e E _d = -1,2 V.	44
FIGURA 19: Curvas analíticas da concentração de Hg versus corrente de pico sobre os eletrodos NTCPMs (a), NTCPU (b), NTCPMA (c) e NTCPMS (d) para os íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu.	45
FIGURA 20: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre os eletrodos de NTCPMs (a), NTCPU (b), NTCPMA (c) e NTCPMS (d), em 281,2 μg L ⁻¹ de íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ pH 4,8, variando o tempo de deposição dos íons metálicos de 10 a 480 s.	47

FIGURA 21: Curvas analíticas do tempo de deposição versus corrente de pico sobre os eletrodos NTCPMs (a), NTCPU (b), NTCPMA (c) e NTCPMS (d) para os íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu.....	48
FIGURA 22: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre o eletrodo de NTCPM na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada íon metálico, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$	50
FIGURA 23: Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPM na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$	51
FIGURA 24: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre o eletrodo de NTCPU na faixa de concentração de 38,99 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada íon metálico, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$	52
FIGURA 25: Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPU na faixa de concentração de 38,99 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$	53
FIGURA 26: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre o eletrodo de NTCPMA na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada íon metálico, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$	54
FIGURA 27: Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPMA na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$	55
FIGURA 28: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre o eletrodo de NTCPMS na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada íon metálico, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$	56
FIGURA 29: Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPMS na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$	57
FIGURA 30: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de NTCPMs, NTCPU e NTCPMA e NTCPMS, em tampão acetato, pH 4,8; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$	60
FIGURA 31: Curvas de recuperação para os íons Cd (a), Pb (b) e Cu (c) sobre o eletrodo de NTCPM.....	61
FIGURA 32: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial para a determinação de Cu (II) em uma amostra de madeira com adições sucessivas da solução estoque de Cu na faixa de 194,0 a 734,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (a) e curva de recuperação para o íon Cu (II) na amostra de madeira (b).....	62
FIGURA 33: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial para a determinação de Cu (II) em uma amostra comercial de cachaça com adições sucessivas da solução estoque de Cu na faixa de 194 a 734 $\mu\text{g L}^{-1}$ (a). Curva de recuperação para o íon Cu (II) na amostra de cachaça (b)....	63
FIGURA 34: Voltamogramas de pulso diferencial para o AM variando o tempo de pré-concentração de 10 a 480 s em um $E_d = 0,3 \text{ V}$, em solução de tampão fosfato pH 7,1 (a). Curva t_d versus corrente de pico para a determinação do AM (b).	64
FIGURA 35: Voltamogramas de pulso diferencial para adições sucessivas do padrão de AM 1,0 mmol L^{-1} em tampão fosfato pH 7,1 (a) e curva analítica para o AM (b).	65
FIGURA 36: Curva de recuperação para o padrão de AM na concentração de 1,0 mmol L^{-1}	65
FIGURA 37: Curva de recuperação para a amostra do comprimido <i>Pontin</i> 500 mg de AM.....	66
FIGURA 38: Espectros de absorbância para a determinação de AM da amostra do medicamento <i>Pontin</i> 500 mg (a) e curva de recuperação para a amostra do AM (b).	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Condições experimentais utilizadas para a determinação de íons metálicos.	16
TABELA 2: Valores da intensidade de corrente de pico (I_p), área eletroativa (A_e) e densidade de corrente (I_p / A_e) sobre os eletrodos de NTCPMs, NTCPU, NTCPMA, NTCPMS e EPG.	42
TABELA 3: Parâmetros utilizados durante as medidas voltamétricas de redissolução anódica de pulso diferencial.....	49
TABELA 4: Valores de LD, LQ e S calculados sobre o eletrodo NTCPM para os íons metálicos Cd, Pb e Cu.	51
TABELA 5: Valores de LD, LQ e S calculados sobre o eletrodo NTCPU para os íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu.	53
TABELA 6: Valores de LD, LQ e S calculados sobre o eletrodo NTCPMA para os íons metálicos Cd, Pb e Cu.	55
TABELA 7: Valores de LD, LQ e S calculados sobre o eletrodo NTCPMS para os íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu.....	57
TABELA 8: Comparação dos valores de LD, LQ e S de cada íon metálico sobre os diferentes tipos de eletrodos de nanotubos de carbono.	58
TABELA 9: Eficiência de recuperação calculada para os íons Cd, Pb e Cu a partir da solução estoque desses íons sobre o eletrodo NTCPM.	60

LISTA DE ABREVIATURAS

NTC = Nanotubos de carbono

NTCPMs = Nanotubos de carbono de paredes múltiplas

NTCPU = Nanotubos de carbono de parede única

NTCPMA = Nanotubos de carbono de paredes múltiplas alinhados

NTCPMS = Nanotubos de carbono de paredes múltiplas da Sigma Aldrich

CVD = Deposição química de vapor (chemical vapor deposition)

MEV = Microscopia eletrônica de varredura

SDME = Eletrodo de gota estática de mercúrio (Static mercury drop electrode)

MFE = Eletrodo de filme de mercúrio (Mercury film electrode)

HMDE = Eletrodo gotejante de mercurio (Hanging mercury drop electrode)

ASV = Voltametria de redissolução anódica (do inglês anodic stripping voltammetry)

ECV = Eletrodo de carbono vítreo

AdCSV = Voltametria de redissolução catódica adsortiva (adsorptive cathodic stripping voltammetry)

FAAV = Espectroscopia de absorção atômica de chama (flame atomic absorption spectroscopy)

SPE = Extração da fase sólida (solid phase extraction)

AM = Ácido mefenâmico

NHL = Nanopartículas de hidróxido de lantânio

LD = Limite de detecção

LQ = Limite de quantificação

DP = Desvio padrão

RDH = Reação de desprendimento de hidrogênio

Ed = Potencial de deposição

Td = Tempo de deposição

S = Sensibilidade

F = Fator de recuperação

RGE = Rio Grande Energia

CCA = Arseniato de cobre cromatado

RESUMO

Este trabalho resume-se na avaliação do desempenho de diferentes tipos de nanotubos de carbono (NTCs) na determinação de íons metálicos. Os eletrodos avaliados diferenciam-se entre si pela forma de síntese dos nanotubos de carbono, que levam a formação de diferentes tipos de NTCs com diâmetros variados. Os nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) apresentam diâmetros na faixa de 20-40 nm e de 110-190 nm. Os nanotubos de parede única (NTCPU) apresentam um diâmetro menor do que 2 nm. Já os eletrodos de nanotubos de carbono de paredes múltiplas sintetizados alinhadamente (NTCPMA) possuem um diâmetro de 10-20 nm. A técnica utilizada foi a de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, para a determinação de um quarteto de íons metálicos bem conhecidos na literatura: Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II). Os metais foram determinados simultaneamente, em uma solução de tampão acetato 0,1 mol L⁻¹, pH 4,8, contendo íons Hg₂²⁺ em solução para a formação de um amalgama na superfície do eletrodo, facilitando com isso a deposição dos íons metálicos. Os parâmetros utilizados para este estudo foram: tempo de deposição de 120 s, em um potencial de -1,2 V, tempo de equilíbrio de 10 s, velocidade de varredura de 20 mV s⁻¹, amplitude de pulso de 50 mV e janela de potencial de -1,3 a 0,1 V. Observamos que tanto o eletrodo de NTCPMs (20-40 nm) quanto o eletrodo de NTCPU (< 2nm), foram os que apresentaram melhores valores de limites de detecção, limites de quantificação e sensibilidade, para Cd (II), Pb (II) e Cu (II). Já os melhores resultados para a determinação do íon Zn (II) se encontram no eletrodo de NTCPMs de maiores diâmetros (110-190 nm). Um breve estudo, também foi realizado, para a determinação de um composto biológico em tampão fosfato pH 7,1, o ácido mefenâmico, um medicamento que apresenta atividades anti-inflamatórias, analgésicas, e anti-piréticas e foram obtidos bons resultados.

ABSTRACT

This work is summarized in the evaluation of the acting of different types of carbon nanotubes (CNTs) in the determination of metallic ions. The appraised electrodes differ amongst themselves for the form of synthesis of the carbon nanotubes, that they take the formation of different types of NTCs with varied diameters. The multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) present diameters of 20-40 nm and of 110-190 nm. The single walled carbon nanotubes (SWCNT) present a smaller diameter than 2 nm. Already the electrodes of aligned multi-walled carbon nanotubo (AMWCNT) possess a diameter of 10-20 nm. The used technique was the one of anodic stripping differential pulse for the determination of a quartet of metallic ions, very known in the literature: Zn (II), Cd (II), Pb (II) and Cu (II). The metals were determined simultaneously, in a solution of acetate buffer 0.1 mol L⁻¹, pH 4.8, containing ions Hg₂²⁺ in solution for the formation of one amalgam in the surface of the electrode, facilitating with that the deposition metallic ions. The parameters used for this study were: time of deposition of 120 s, in a potential of -1.2 V, time of pre-equilibrium of 10 s, scan rate of 20 mV s⁻¹, width of pulse of 50 mV and potential range from -1.3 to 0.1 V. Observed that so much the electrode of NTCPMs (20-40 nm) as the electrode of NTCPU (< 2nm), they were the ones that presented better values of detection limits, quantification limits and sensibility, for Cd (II), Pb (II) and Cu (II). Already the best results for the determination of the ion Zn (II) they are in the electrode of NTCPMs of larger diameters (110-190 nm). An brief study, it was also accomplished, for the determination of a biological composition in phosphate buffer, pH 7.1, the mefenamic acid, a medicine that presents activities anti-inflammatory, analgesic, and anti-thermal and they were obtained good results.

CAPÍTULO 1

Introdução

“A coisa mais bela que podemos experimentar é o mistério. Essa é a fonte de toda a arte e ciências verdadeiras”.

(Albert Einstein)

1- INTRODUÇÃO

1.1- Os nanotubos de carbono

A síntese de estruturas moleculares de carbono na forma de fullerenos incentivou uma grande investida na busca de outras estruturas fechadas de carbono, de maneira, que em 1991, IIJIMA¹ apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono, a qual chamou de nanotubos de carbono (NTCs), devido sua morfologia tubular com dimensões nanométricas.

Desde a sua descoberta, NTCs vêm despertando grande interesse devido as suas propriedades e potenciais aplicações. Os NTCs usualmente têm faixa de diâmetro de poucos ângstrons a dezenas de nanômetros e são formados de arranjos hexagonais de carbono que originam pequenos cilindros, com as extremidades fechadas por um tipo de “abóbada” de grafite¹.

Os NTCs apresentam propriedades especiais devido a combinação de sua dimensionalidade, estrutura e topologia. A constituição básica do retículo do nanotubo são as ligações covalentes C-C, como nas camadas de grafite. Portanto, nos nanotubos de carbono também se encontraria com uma hibridização sp^2 ².

Devido as suas características, os NTCs provocaram uma grande euforia nos pesquisadores, o que elevou exponencialmente o número de publicações científicas anuais, como pode ser verificado na Figura 1.

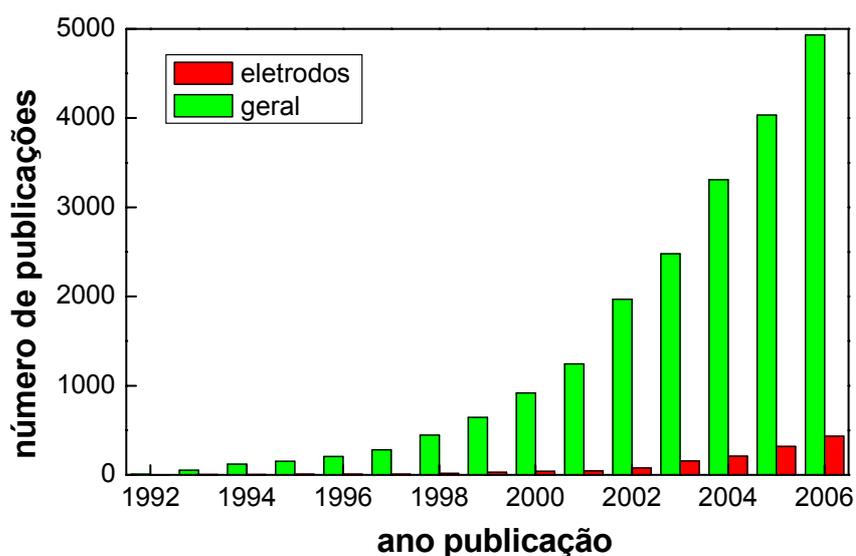


FIGURA 1: Evolução do número de publicações científicas anuais relacionadas com os nanotubos de carbono desde a sua descoberta em 1991. Pesquisa feita na Web of Science³ em 18/10/2007.

Dois tipos de NTCs podem ser distinguidos de acordo com as suas propriedades estruturais: os de paredes múltiplas (NTCPM) – onde várias folhas de grafeno se enrolam de forma concêntrica para formar os nanotubos de carbono, conhecidos como NCTPM, do inglês multi-walled nanotubes, Figura 2 (a), e os de parede única (NTCPU) – pelo enrolamento de uma única folha, conhecidos como NCTPU, single-walled nanotubes, Figura 2 (b) ⁴.

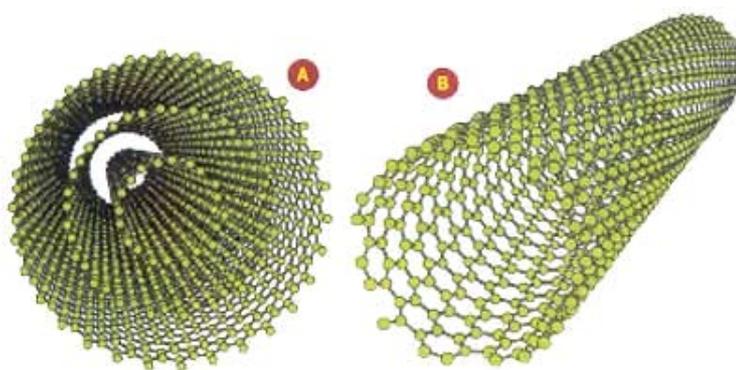


FIGURA 2: Representação esquemática de nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPM) (A) e de parede simples (NTCPU) (B) ⁵.

A maioria das propriedades dos NTCs depende do seu diâmetro e ângulo chiral, também chamado de ângulo de helicidade, ϕ . Estes dois parâmetros resultam dos chamados índices de Hamada (n,m) ⁶.

Um NTC pode ser construído a partir de uma folha de grafite enrolada de tal forma que coincidam dois sítios cristalograficamente equivalentes de sua rede hexagonal. O vetor C chamado *chiral*, que define a posição relativa dos dois sítios é definido mediante dois números inteiros, índice de Hamada, (n,m) e pelos vetores unitários da rede hexagonal a_1 e a_2 ($C = na_1 + ma_2$), Figura 3.

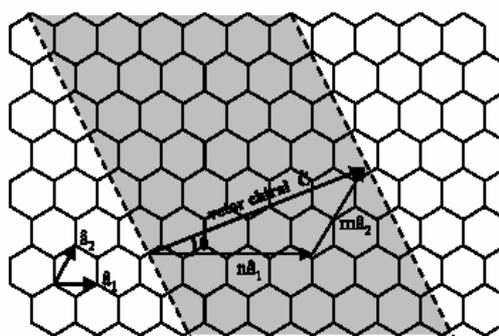


FIGURA 3: Diagrama de formação de nanotubos de carbono a partir de uma folha de grafite ⁵.

Dependendo dos valores relativos do par (n,m) , os NTCs podem ser: *armchair* ($n = m$), *zig-zag* ($n, m = 0$) ou *chiral* ($n \neq m \neq 0$) e estão definidos pelo ângulo de helicidade ϕ . Se ϕ varia de 0 a 30° podem ser gerados tubos partindo do tipo *zig-zag* até o *armchair* como limites, passando pelos tubos *chiral*. As três variedades de NTCs são ilustrados na Figura 4.

A condução eletrônica dos NTCs ocorre porque os elétrons podem propagar-se livremente, como em um metal. Isto contrasta fortemente com os polímeros condutores que apresentam condução de elétrons localizada quando dopados. Por outro lado, a condução eletrônica do grafite, é devido a um dos quatro elétrons deslocalizados da camada de valência e pode, conseqüentemente, ser compartilhado com demais átomo de carbono.

Um nanotubo é metálico quando $n-m$ é múltiplo de 3, em caso contrário é semicondutor. Foi observado que para os NTCs semicondutores a energia da banda de proibida (band gap) apresenta uma dependência com o inverso do diâmetro dos tubos. Energia da banda proibida de 0,4-1,0 eV pode ser esperado para NTCPU com diâmetros entre 0,6 e 1,6 nm⁷. As propriedades eletrônicas de NTCPM perfeitos são muito similares as do NTCPU, porque o acoplamento entre os cilindros é fraco (interações de Van der Waals). Todos os NTCs do tipo *armchair* são metálicos, enquanto que os *zig-zag* e *chiral* podem ser metálicos ou semicondutores⁴.

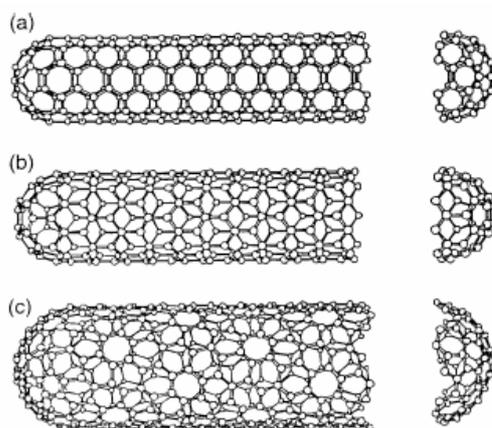


FIGURA 4: Geometrias de NTCs perfeitos: (a) *armchair*, (b) *zig-zag*, (c) *chiral*⁵.

Os NTCs têm sido utilizados para uma infinidade de aplicações: fontes de elétrons para displays de tela plana, pontas (tips) para microscópio de sonda,

estocagem de gás, suporte para catalisadores, sensores, capacitores de alta potência, resistores quânticos, condutores balísticos, etc. e estão sendo cotados para próxima geração de dispositivos de eletrônica molecular⁸.

A maioria dessas aplicações demandam nanotubos de carbono com uniformidade de diâmetro e de quiralidade e ainda, às vezes requerem grandes quantidades, boa qualidade (ausência de defeitos estruturais) e principalmente alta pureza dos nanotubos. Portanto, uma completa caracterização da estrutura atômica dos nanotubos é essencial para entendermos as propriedades medidas.

Os métodos de preparação mais utilizados na obtenção de NTCs são: descarga por arco, ablação por laser e deposição química de vapor (CVD). Quando uma mistura de carbono e metais de transição (< 5%), normalmente Fe, Co, Ni, Y ou uma combinação deles são colocadas como ânodo e submetidas à descarga por arco, nanotubos de parede única são obtidos⁹⁻¹¹. Acredita-se que as partículas metálicas atuam como catalisadores.

No método de ablação por laser são produzidos tantos nanotubos de parede única como de paredes múltiplas. Os NTCPMs são produzidos quando grafite puro é submetido à ablação¹². Os NTCPUs são produzidos quando uma pequena quantidade de metal de transição é misturada ao grafite¹³. Assim, novamente, o metal apresenta um papel fundamental para a obtenção de NTCPUs. Os NTCs produzidos por ablação por laser são mais puros do que aqueles produzidos por descarga por arco (70-90% de pureza)¹⁴. As impurezas encontradas são partículas de grafite, carbono amorfo, fulerenos e partículas metálicas, levando a necessidade de uma etapa de purificação.

Uma outra forma de síntese dos nanotubos são os nanotubos de carbono crescidos alinhadamente sobre a superfície de filmes de sílica contendo nanopartículas de ferro metálico dispersas, realizado por PAN et al¹⁵ em 1999, Figura 5 (a) e (b).

LEE et al¹⁶ também prepararam NTCPMs verticalmente alinhados sobre a superfície de um filme de SiO₂, gerados pela oxidação de um substrato de Si, contendo Ni metálico como catalisador, Figura 5 (c). Esses autores observaram que os NTCs não continham partículas metálicas, porém observaram que o diâmetro externo e o número de paredes diminuíam na ponta dos tubos. Apesar dos autores não explicarem o motivo de tais informações pode-se esperar que as diferentes temperaturas de decomposição e diferentes métodos de preparação do catalisador

podem levar aos mecanismos de crescimento diferentes, originando tubos com características diferentes.

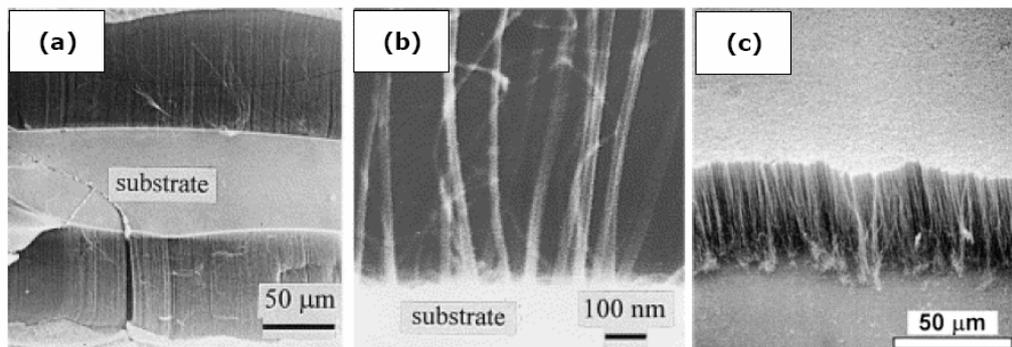


FIGURA 5: Imagens de MEV de NTC alinhados. NTC alinhados perpendicularmente à superfície de um substrato ¹⁵ (a); NTC espaçados uniformemente dentro de um arranjo de nanotubos alinhados ¹⁵ (b); Alta densidade de NTC alinhados sobre a superfície de SiO₂, gerados pela oxidação de Si ¹⁶ (c).

Utilizando o conceito de construir sistemas integrados para aplicação em nanotecnologia, WEI *et al* ¹⁷ sintetizaram NTCs em uma variedade de orientações pré-determinadas sobre substrato de SiO₂/Si. Os nanotubos foram obtidos pelo método de deposição química de vapor, através da decomposição térmica de uma mistura xileno/ferroceno. Assim, os autores, utilizando-se de técnicas de litografia construíram pequenos pontos proeminentes de SiO₂ sobre a superfície de Si, o que permitiu o crescimento de NTCs alinhados tanto verticalmente quanto horizontalmente a superfície. Tais pesquisadores foram capazes de produzir arranjos multi-orientados como mostrado na Figura 6.

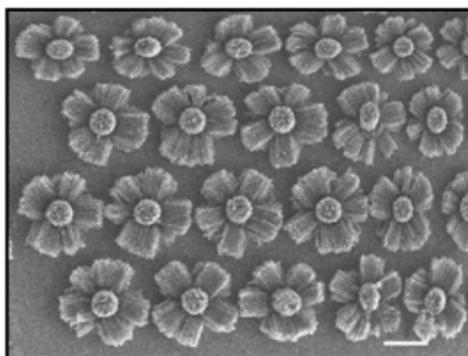


FIGURA 6: NTCs orientados horizontalmente (H) e verticalmente (V). Barra de escala de 50 µm¹⁷.

Resumindo, NTCs representam um interessante grupo de nanomateriais, devido as suas propriedades eletrônicas, químicas e mecânicas, apontando para diversas aplicações, no futuro^{18- 24}. Entre as diversas aplicações dos NTCs encontram-se muitas na área de eletroquímica como na obtenção de sensores, de compósitos condutores e como material para armazenamento de hidrogênio.

1.2. Objetivo

Com base nas propriedades dos nanotubos de carbono e no grande interesse que este material tem despertado no campo da eletroanalítica, o objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de diferentes eletrodos a base de NTCs em determinações de algumas espécies inorgânicas (íons metálicos) e orgânicas (fármacos) e tentar correlacionar a resposta obtida com suas propriedades, mais precisamente com seus diferenciados valores de diâmetros.

1.3- Justificativa

Optou-se pelo estudo da avaliação de diferentes tipos e procedimentos de NTCs na determinação de um quarteto de íons metálicos bem conhecido na literatura: Zn, Cd, Pb e Cu, já que a determinação destes metais têm uma aplicação muito ampla e conhecida na maioria dos trabalhos que envolvem técnicas eletroquímicas.

Cabe ainda ressaltar que a maioria dos trabalhos que envolvem a determinação, simultânea ou não, de íons metálicos, partem da utilização de eletrodos gotejante de mercúrio (DME) ou eletrodos de filme de mercúrio (MFE). No entanto, o uso dos eletrodos de pasta de diferentes tipos de NTCs, além da comparação entre eles, poderá nos mostrar se haverá ou não vantagem sobre os eletrodos comumente utilizados.

Após a otimização, de alguns parâmetros necessários para a aplicação dos eletrodos de pastas de diferentes tipos de NTCs e possíveis comparações, foi avaliada a aplicação do eletrodo tido como mais viável, na quantificação de um ou mais metais em algumas amostras reais.

Por fim, a aplicação do eletrodo mais viável foi realizada para uma amostra biológica, a qual, ainda não é muito conhecida na literatura, ou seja, a determinação do ácido mefenâmico, que no último ano, tem despertado o interesse por parte dos pesquisadores.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

“Qualquer homem pode alcançar o êxito se dirigir os seus pensamentos numa direção e insistir neles até que se faça alguma coisa”.

(Thomas Edison)

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Revisão da literatura

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica sobre os principais artigos a respeito da determinação das amostras de interesse deste trabalho, as quais são: íons Zn, Cd, Pb e Cu e o ácido mefenâmico. Esses artigos referem-se principalmente ao uso de NTCs como eletrodos, mas o uso de outros tipos de eletrodos também são apresentados para que se possa comparar os resultados.

2.1.1- Determinação dos íons metálicos: Zn (II) , Cd (II), Pb (II) e Cu (II)

A determinação deste quarteto de íons metálicos é clássica e aparece em todos os manuais voltados à determinação eletroanalítica utilizando eletrodo gotejante de mercúrio. O uso de outros eletrodos como pasta de carbono, carbono vítreo modificado com filme de mercúrio e outros modificadores têm sido amplamente relatados na literatura e aqui iremos apresentar uma revisão de alguns artigos com ênfase na determinação simultânea destes íons e na aplicação de eletrodos a base de NTCs.

Um dos maiores problemas da determinação a nível traço é a sensibilidade do método, pois a baixa corrente faradaica fica encoberta pela corrente residual, chegando ao limite da técnica. Uma alternativa para resolver esse problema é a utilização de processos de pré-concentração muito utilizado na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados na superfície do eletrodo através da eletrólise de soluções dos seus íons²⁵.

A proposta do trabalho realizado por DUGO *et al*²⁶ foi determinar Cd (II), Pb (II), Cu (II) e Zn (II) contidos em óleos de amendoim, girassol, soja, milho, arroz, semente de uva e avelã, utilizando um eletrodo de carbono vítreo recoberto com filme de mercúrio com análises de redissolução potenciométrica, a partir da mineralização do ácido hidrolórico (HCl). Os limites de detecção variaram de 0,4 a 0,9 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ e a exatidão obtida foi de 93,5% a 97,0%. Os resultados obtidos a partir das análises de óleos vegetais mostraram que os níveis de Cd (II) foram menores do que 4,90 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, o Pb (II) variou de 8,60 a 55,61 $\mu\text{g Kg}^{-1}$, o Cu (II) de 53,80 à 674,45 $\mu\text{g Kg}^{-1}$ e o Zn (II) de 51,45 à 555,61 $\mu\text{g Kg}^{-1}$.

WU *et al*²⁷ avaliaram a determinação simultânea de níveis traço de Cd (II) e Pb (II) por voltametria de redissolução anódica (ASV) a partir de um eletrodo de carbono vítreo (ECV) modificado com nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs). Primeiramente, em uma solução de tampão acetato pH 4,5 contendo 0,02 mol L⁻¹ KI, Cd (II) e Pb (II) foram adsorvidos na superfície do eletrodo de ECV recobertos com filme de NTCPMs em um potencial de -1,20 V. Durante a varredura no sentido de potenciais positivos, cádmio e chumbo reduzidos foram oxidados e dois picos bem definidos na redissolução foram observados em -0,88 e -0,62 V. Segundo os autores, baixas concentrações de I⁻ melhoram significativamente a corrente de pico de redissolução de Cd (II) e Pb (II) adsorvidos na superfície do eletrodo. A corrente de pico de redissolução variou linearmente com a concentração de Cd (II) de 2,5.10⁻⁸ a 1,0.10⁻⁵ mol L⁻¹ e com a concentração de Pb (II) de 2,0.10⁻⁸ a 10.10⁻⁵ mol L⁻¹. As menores concentrações detectadas de Cd (II) e Pb (II) foram 6,0.10⁻⁹ mol L⁻¹ e 4,0.10⁻⁹ mol L⁻¹, respectivamente. A alta sensibilidade, seletividade e estabilidade do eletrodo recoberto com filme de NTCPMs demonstraram ter aplicações práticas, rápidas e econômicas na determinação de níveis traço de Cd (II) e Pb (II) em amostras de água.

Um método simples para a determinação de Cd (II) e Pb (II) em plantas medicinais por voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial, utilizando um eletrodo gotejante de mercúrio, foi desenvolvido por MAMANI *et al*²⁸. A pré-concentração dos metais foi realizada em uma solução de HCl 0,8 mol L⁻¹ à -0,73 V durante o tempo de 180 s. O limite de detecção do método foi de 0,12 e 0,010 mg Kg⁻¹ para Pb (II) e Cd (II), respectivamente. O método foi aplicado para a quantificação de Cd (II) e Pb (II) em amostras de *Hypericum perforatum*, *Mikania guaco*, *Mikania glomerata* e *Peamus boldus*. O método voltamétrico mostrou-se muito eficiente para o controle de contaminantes em plantas medicinais. Os parâmetros voltamétricos utilizados foram: potencial de deposição, -0,73 V; tempo de deposição, 180 s; velocidade de varredura, 5 mV s⁻¹; amplitude de pulso, 50 mV e duração do pulso, 40 ms. As curvas corrente-potenciais foram registradas nos intervalos de -0,54 à -0,29 V e -0,73 à -0,54 V, para chumbo e cádmio, respectivamente.

Segundo NEDILTCHEVA *et al*²⁹, a quantificação de Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II) em extratos obtidos pelo tratamento de amostras de solo com nitrato de amônio, foi determinada por uma combinação apropriada de voltametria de

redissolução anódica e catódica, utilizando um eletrodo estático de gota de mercúrio (SMDE). As análises necessitaram de três gotas de mercúrio: Na primeira, zinco foi determinado, na segunda, cádmio e chumbo, e na terceira, cobre. Zinco, chumbo e cádmio foram determinados pela convencional voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial. Para a determinação de cobre, a voltametria de redissolução catódica de pulso diferencial adsortiva com amalgamação usando íons cloreto como agente complexante foi aplicada. O desvio padrão dos resultados foi de 1 a 10% dependendo do metal contido na amostra.

LOCATELLI e TORSI³⁰ determinaram simultaneamente Cr (VI), Pb (II), Sn (II), Sb (III), Cu (II) e Zn (II) por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada em matrizes de alimentos, como farinha de trigo e farinha de milho. A digestão de cada matriz foi efetuada usando uma mistura ácida de HCl- HNO₃- H₂SO₄. Uma solução tampão de citrato de amônio dibásico pH 6,5 foi aplicada como eletrólito suporte. As medidas voltamétricas foram feitas utilizando como eletrodo de trabalho um eletrodo gotejante de mercúrio (HMDE). O desvio padrão relativo para todos os elementos na matriz certificada foi da ordem de 3-5%, o erro relativo foi da ordem de 3-6%, já os limites de detecção encontrados foram menores do que 0,123 µg g⁻¹. O procedimento analítico foi aplicado em amostras alimentícias comerciais.

Um trabalho realizado por ENSAFI *et al*³¹ consistiu na determinação simultânea de dois grupos de elementos: Pb (II), Cd (II) e Cu (II), Pb (II), Cd (II) utilizando a técnica de voltametria de redissolução catódica adsortiva. O método é baseado na acumulação desses íons metálicos no eletrodo de mercúrio usando laranja de xilenol como agente complexante. Os fatores instrumentais e químicos foram otimizados usando uma rede neural artificial. As condições otimizadas foram obtidas em pH 5,5, concentração de laranja de xilenol de 4,0 µmol L⁻¹, potencial de acumulação de -0,5 V, tempo de acumulação de 30 s, velocidade de varredura de 10 mV s⁻¹ e amplitude de pulso de 70 mV. A relação corrente de pico e concentração foi linear na faixa de 5,0 a 150,0 ng mL⁻¹ para Cd (II) e 5,0 a 150,0 ng mL⁻¹ para Pb (II). O limite de detecção foi de 0,98 e 1,18 ng mL⁻¹ para os íons Pb (II) e Cd (II), respectivamente. Em determinações simultâneas de Cu (II), Pb (II) e Cd (II) existem interações inter-metálicas, a qual resulta em uma relação não linear entre a corrente de pico e a concentração iônica para cada elemento. Deste modo, uma rede neural artificial foi usada como método de calibração multivariada, sendo que o modelo

construído foi capaz de prever a concentração dos elementos nas faixas de 1,0 - 50,0, 5,0-200,0 e 10,0 - 200,0 ng mL⁻¹, para Cu (II), Pb (II) e Cd (II), respectivamente.

MELUCCI e LOCATELLI³² determinaram Zn (II), Cr (IV), Cu (II), Sb (II), Sn (II), Pb (II) por voltametria de redissolução anódica de onda quadrada (SWASV) e Fe (III), Mn (II), Mo (VI) por voltametria de onda quadrada (SWV) nas mesmas matrizes e condições citadas por LOCATELLI e TORSI (2004). Porém, a determinação de Zn (II), Cr (IV), e Cu (II) por SWASV foi feita em solução tampão de citrato de amônio pH 6,9. Após a determinação desses três elementos, na mesma solução determinou simultaneamente Fe (III), Mn (II), e Mo (VI) por SWV. Finalmente, alterou-se o pH da solução tamponada para 8,7 com NH₄OH, onde foram determinados os íons Sb (III), Sn (II) e Pb (II) por SWASV.

A partir de um eletrodo de pasta de carbono impregnado com cera e recoberto com um filme de mercúrio, um estudo, dos processos de deposição e redissolução dos íons chumbo, cobre e cádmio foi realizado por SHERIGARA *et al*³³. A faixa de concentração estudada foi de 1.10⁻⁵ a 5.10⁻⁹ mol L⁻¹, utilizando a técnica de voltametria de redissolução anódica de varredura linear e voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial. O eletrodo citado acima foi caracterizado pelas suas propriedades físicas e eletroquímicas. Soluções padrões dos íons metálicos em diferentes concentrações, diferentes eletrólitos suporte e diferentes pHs foram utilizados para a investigação dos parâmetros dos processos de deposição e de redissolução dos analitos. O método desenvolvido foi aplicado para a determinação de Cu (II), Pb (II) e Cd (II) em amostras de músculos de peixes e água.

Um novo método automatizado para a determinação de metais ultratraços, da ordem de nanogramas por litro, foi desenvolvido e validado por MONTICELLI *et al*³⁴. Uma variedade de métodos voltamétricos, dentro de diferentes condições químicas, foram testados. Cádmio, chumbo e cobre, foram determinados por voltametria de redissolução anódica (ASV), enquanto, níquel, cobalto, ródio e urânio por voltametria de redissolução catódica adsorptiva (AdCSV). Ótimos resultados de precisão e exatidão foram encontrados, bem como, desvio padrão relativo de 4-13% para ASV e 2- 5% para AdCSV. No caso dos metais determinados por ASV, os parâmetros otimizados foram: Tempo de agitação, 300 s; potencial de deposição, -1,15 V; tempo de deposição, 90 a 300 s; tempo de equilíbrio, 10 s;

potencial inicial, -1,15 V; potencial final, 0,15 V; amplitude de pulso, 50 mV; tempo de pulso, 0,04 s e velocidade de varredura, 60 mV s⁻¹.

Por fim, recentemente, podemos observar alguns trabalhos realizados a partir da utilização dos nanotubos de carbono para aplicações quantitativas de íons metálicos, os quais serão citados abaixo.

Nanotubos de carbono de paredes múltiplas (NTCPMs) juntamente com ditiocarbamato pirrolidina (APDC) foram usados como extração da fase sólida para íons Cu (II), Cd (II), Pb (II), Zn (II), Ni (II), e Co (II) pela formação de quelatos metal-APDC, através da técnica de espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS), no presente estudo realizado por TUZEN *et al*³⁵. Testes de adição/recuperação para os íons analitos em amostras reais foram realizados com resultados satisfatórios. Os limites de detecção encontrados estão na faixa de 0,30-0,60 µg L⁻¹. O método apresentado foi também aplicado para a determinação de analitos em amostras alimentícias e ambientais.

Um outro trabalho recente, contendo *Pseudomonas Aeruginosa* imobilizadas em nanotubos de carbono foi usado como biosorvente, para a extração da fase sólida de alguns íons metálicos pesados. Segundo os autores, TUZEN *et al*³⁶, Co (II), Cd (II), Pb (II), Mn (II), Cr (II) e Ni (II) foram selecionados como analitos para o presente estudo devido ao seu importante papel positivo e negativo na vida humana. Por fim, para investigar as condições da quantidade de bioadsorção dos analitos, as influências de pH, o tipo e volume do eluente, o volume das amostras, etc, foi examinado. O procedimento de bioadsorção apresentado foi aplicado para a determinação dos analitos em amostras de folhas de tomate, fígado bovino, trigo cozido, conservas de peixe, chá preto, líquen e água natural.

Na presença de nafion, nanotubos de carbono de parede única (NTCPU), foram facilmente dispersos em etanol, resultando na suspensão homogênea NTCPU/ nafion. SUN *et al*³⁷, contando com a forte habilidade de troca catiônica do nafion e com as excelentes propriedades dos NTCPU, observaram um aumento notável na sensibilidade da determinação de íons Cd (II) utilizando um eletrodo de carbono vítreo (ECV) recoberto com filme de NTCPU/ nafion, através da técnica de voltametria de redissolução anódica. Durante a varredura de redissolução o cádmio, primeiramente, reduzido na superfície do filme à -1,10 V foi oxidado, e um pico bem definido pôde ser visto em -0,84 V. A faixa linear de concentração foi de 4,0.10⁻⁸ a 4,0.10⁻⁶ mol L⁻¹, sendo que a menor concentração detectada foi de 4,0.10⁻⁹

mol L⁻¹. Finalmente, esse método foi aplicado satisfatoriamente para detectar Cd (II) em amostras de água.

BARBOSA *et al*³⁸ propuseram a aplicação de nanotubos de carbono como um sólido adsorvente para a pré-concentração de chumbo, acoplado em um sistema em fluxo de espectrometria de absorção atômica de chama. O método consiste na pré-concentração de íons Pb (II), em uma solução tamponada (pH 4,7), com 30 mg de NTCPMs previamente oxidado com HNO₃. Após estudo das melhores condições experimentais, os limites de detecção e quantificação providos do sistema de pré-concentração foram de 2,6 e 8,6 µg L⁻¹, respectivamente. A faixa linear de concentração de íons Pb (II) variou de 8,6 a 775 µg L⁻¹ ($r^2 > 0,999$) e a respectiva precisão, dada pelo desvio padrão relativo, de 7,7 e 1,4% para os níveis de 15 e 200 µg L⁻¹ foram obtidos. O método foi aplicado para análises de amostras de água e ervas medicinais.

Um estudo sobre o efeito das dimensões (diâmetro externo e interno) dos nanotubos de carbono de paredes múltiplas na eficiência de pré-concentração para alguns íons metálicos, Pb (II), Cd (II), Cu (II), Zn (II), e MnO₄⁻, em águas ambientais, por meio de análises de FAAS foi investigado por EI-SHEIKH *et al*³⁹. NTCPMs de vários diâmetros externos e internos foram envolvidos. A recuperação máxima dos íons metálicos foi obtida em pH 9,0 indicando que a precipitação dos metais com seus hidróxidos facilitam uma maior captação dos íons metálicos por NTCPMs. Observaram que NTCPMs de diâmetro interno 5-15 µm e externo de 10-30 µm resultou em uma maior eficiência de enriquecimento para quase todos os íons metálicos, podendo ser usados para pré-concentração de MnO₄⁻, Cu (II), Zn (II), e Pb(II) com quase completa recuperação, exceto para Cd (II). O procedimento otimizado da extração da fase sólida (SPE), foi capaz de determinar íons metálicos na faixa de 20 a 100 ng mL⁻¹(exceto para Zn (II) que foi de 20 a 150 ng mL⁻¹). Os limites de detecção encontrados foram, 0,709 ng mL⁻¹ para MnO₄⁻, 0,278 ng mL⁻¹ para Pb (II), 0,465 ng mL⁻¹ para Cu (II) e 0,867 ng mL⁻¹ para Zn (II).

A Tabela 1 representa um resumo das condições experimentais levantadas dos trabalhos da literatura que, envolvem a determinação dos íons metálicos em estudo.

TABELA 1: Condições experimentais utilizadas para a determinação de íons metálicos.

Técnica	Eletrodo	Eletrólito	Íons	LD	Matriz	Referência
dPSA	ECV/ f. Hg	Ác. Hidroclórico ultra puro	Zn, Cd, Pb e Cu	0,4 a 0,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	Óleos vegetais	Dugo et al. ²⁶
ASV	ECV/ f. NTCPMs	T. Acetato pH 4,5	Cd e Pb	6,0 e 4,0 nmol L^{-1}	Água	Wun et al. ²⁷
DPASV	HMDE	HCl 0,8 mol L^{-1}	Cd e Pb	0,12 e 0,010 mg L^{-1}	Plantas medicinais	Mamani et al. ²⁸
ASV e CSV	SMDE	HCl/ NaCl	Zn, Cd, Pb e Cu		Solo	Nediltcheva et al. ²⁹
SWASV	HMDE	T. Citrato de amônio pH 6,5	Cr, Pb, Sn, Sb, Cu e Zn	< 0,12 $\mu\text{g g}^{-1}$	Alimentos	Locatelli et al. ³⁰
AdCSV	HMDE	T. acetato pH 5,0	Pb e Cd	0,98 e 1,18 ng mL^{-1}	Amostras de água	Ensafí et al. ³¹
SWASV	HMDE	T. cit. Amônio pH 6,9/ 8,7	Zn, Cr e Cu/ Sb, Sn e Pb		Alimentos	Melucci et al. ³²
PDASV	EPC/ f. Hg	T. acetato pH 4,5	Pb, Cd e Cu	1,1 ng L^{-1}	Músculos de peixe e água	Sherigara et al. ³³
ASV	HMDE	Ác. Hidroclórico puro e amônia	Cd, Pb e Cu	18-110 ng L^{-1}	Amostras de água	Monticelli et al. ³⁴
FAAS	NTCPMs	-	Cu, Cd, Pb, Co, Ni e Zn	0,3 a 0,6 $\mu\text{g L}^{-1}$	Alimentícias e ambientais	Tuzen et al. ³⁵
FAAS	<i>Pseud.Aerug</i> /NTCPMs	-	Cd, Pb, Co, Ni, Cr e Mg	0,24-2,6 $\mu\text{g L}^{-1}$	Alimentos e água natural	Tuzen et al. ³⁶
ASV	ECV/NTCPU/Nafion	T. acetato pH 5,0	Cd	4,0 nmol L^{-1}	Água	Sun et al. ³⁷
FAAS	NTCPMs/ HNO_3	Solução tamponada pH 4,7	Pb	2,6 $\mu\text{g L}^{-1}$	Água e Ervas medicinais	Barbosa et al. ³⁸
FAAS	NTCPMs/ vários diâmetros	Sol. Tamp. pH 9,0	Pb, Cd, Cu, Zn e MnO_4^-	0,23 a 0,86 ng mL^{-1}	-	El-Sheikh et al. ³⁹

2.1.2. Determinação de ácido mefenâmico

O ácido 2- [(2,3- dimetilfenil) amino] benzóico, mais conhecido como ácido mefenâmico (AM), Figura 7, é uma droga anti-inflamatória não esteroidal com propriedades analgésicas e antipiréticas. São comumente usados para aliviar os

sintomas de muitas doenças, tais como: artrite reumatóide, osteoartrite, reumatismo nanoarticular, dismenorréia e menorragia^{40- 41}, unicamente sob prescrição médica, nos países desenvolvidos.

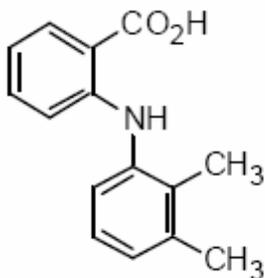


FIGURA 7: Representação molecular do ácido 2- [(2,3- dimetilfenil) amino] benzóico, ou seja, do ácido mefenâmico.

Overdoses de AM produzem acumulação tóxica metabólica que causam necrose hepática, induzindo a morbidade e mortalidade em humanos. Devido à vital importância do ensaio do AM para fluidos biológicos e formulações farmacêuticas, diversos métodos analíticos têm sido desenvolvidos para quantificar essa droga em amostras biológicas e farmacêuticas. Dentre esses métodos estão: espectrofotometria⁴²⁻⁴³, cromatografia⁴⁴, quimioluminescência⁴⁵, eletroforese capilar^{46- 47}, potenciometria^{48- 49}, polarografia^{50- 52} e voltametria^{53- 54}. Para os métodos eletroquímicos mencionados, o limite de detecção é de aproximadamente 10^{-8} mol L⁻¹.

No entanto, muitos desses métodos requerem tempos relativamente longos, ou necessitam de equipamentos de alto custo. Deste modo, existe uma importante demanda por métodos simples, rápidos, de baixo custo e que apresentem uma alta sensibilidade para a determinação de AM em amostras biológicas e farmacêuticas.

Atualmente as técnicas eletroquímicas têm sido usadas para a determinação de uma ampla variedade de medicamentos. As propriedades redox dessas drogas são providas visando seu destino metabólico, seus processos redox *in vivo*, e suas atividades farmacológicas⁵⁵⁻⁵⁶. Contudo, há um grande interesse por parte dos pesquisadores, em um sistema capaz de englobar todas essas necessidades na determinação do AM.

LIU e SONG⁵⁷ estudaram a resposta eletrocatalítica e a oxidação do ácido mefenâmico utilizando um eletrodo de pasta de carbono modificado com

nanopartículas de hidróxido de lantânio (EPC/ NHL). A ação catalítica do EPC/ NHL na oxidação do AM via transferência de um elétron e um próton, é atribuída a formação de poros e o aumento da eficiência do eletrodo devido à modificação de pó de carbono com NHL. O método de voltametria de varredura linear para a determinação de AM e outras drogas, usando o EPC/ NHL, é proposto pelos autores. A faixa linear de concentração obtida foi de $2,0 \cdot 10^{-11}$ a $4,0 \cdot 10^{-9}$ mol L⁻¹, com um limite de detecção de $6,0 \cdot 10^{-12}$ mol L⁻¹ para a determinação de AM.

HAJJIZADEH *et al*⁵⁸ observaram os processos de oxidação e a cinética de diversas drogas anti-inflamatórias, dentre elas o ácido mefenâmico. Técnicas de voltametria cíclica, cronoamperometria e espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizadas no presente estudo. Os parâmetros cinéticos dessas drogas como, coeficiente de transferência de carga, constante de velocidade da reação catalítica e coeficiente de difusão de oxidação foram determinados. Os limites de detecção e quantificação encontrados para o AM foram de $4,96 \mu\text{mol L}^{-1}$ e $16,5 \mu\text{mol L}^{-1}$, respectivamente.

As características, desempenho e aplicação de um novo e simples eletrodo composto de Pt/ Hg/ Hg₂(MF)₂/ grafite, para a determinação do íon mefenâmico (MF) são descritos por SANTINI *et. al*⁵⁹. Esse eletrodo respondeu para o íon mefenâmico com sensibilidade de $58,9 \pm 0,7$ mV dec⁻¹ na faixa de $1,0 \cdot 10^{-6}$ a $1,0 \cdot 10^{-12}$ mol L⁻¹ em pH 6,0-9,0, sendo que o limite de detecção encontrado foi de $6,2 \cdot 10^{-7}$ mol L⁻¹. O eletrodo, facilmente construído e de custo relativamente baixo, com um rápido tempo de resposta, pode ser usado por um período de 4 meses. O sensor potenciométrico foi satisfatoriamente aplicado para a determinação de ácido mefenâmico em amostras farmacêuticas e soro humano.

2.2- Eletrodos de pasta de NTCs

Recentemente, estudos têm demonstrado que os NTCs podem apresentar uma excelente atividade eletrocatalítica. A habilidade dos eletrodos de NTCs tem sido efetivamente explorada em eletroquímica como um meio de facilitar a reação de transferência de elétron em diversos compostos. Muitos pesquisadores têm mostrado as vantagens dos eletrodos de pasta de nanotubos de carbono na atividade eletrocatalítica de alguns compostos biológicos.

Alguns trabalhos descrevem o uso de eletrodos de pasta de nanotubos de carbono, preparados pela dispersão dos NTCs em óleo mineral, para estudar os processos de adsorção e eletro-oxidação de ácidos nucleicos, dopamina, ácido ascórbico, peróxido de hidrogênio e alguns outros compostos biológicos e farmacológicos^{60- 63}. Em investigações eletroquímicas, esses eletrodos têm apresentado uma melhor estabilidade podendo assim, serem utilizados para uma ampla variedade de moléculas, contando com uma promissora aplicação do uso destes, como sensores eletroquímicos.

As vantagens dos eletrodos de pasta de nanotubos de carbono (EPNTC), preparados facilmente, rapidamente e de muita efetivação, utilizando óleo mineral como aglutinante é reportado por RUBIANES e RIVAS ⁶⁴. O EPNTC resultante retém as propriedades do clássico eletrodo de pasta de carbono (EPC) tal como: a facilidade para incorporar diferentes substâncias e a fácil regeneração da superfície. Além disso, esse novo eletrodo compósito combina a habilidade dos NTCs de promover reações de transferência de elétrons com as atrativas vantagens dos materiais compósitos.

ABBASPOUR e MIRZAJANI ⁶⁵ avaliaram eletroquimicamente a atividade do piroxicam, partindo de eletrodos de pasta de NTCs preparados em diferentes proporções de NTCs e óleo mineral nas razões de 30/70, 35/65, 40/60, 65/35 e 70/30% (m/m). Os eletrodos nas proporções de 65/35 e 70/30% (m/m) produziram pasta com boa consistência e praticamente com o mesmo sinal de corrente. Entretanto, o eletrodo preparado na proporção 70% (m/m) NTC e 30% (m/m) óleo mineral, ofereceu a menor resistência.

CAPÍTULO 3

Aspectos Teóricos das Técnicas Eletroquímicas

“Realizar é o princípio do conhecimento”.

(São Basílio)

3- ASPECTOS TEÓRICOS DAS TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

3.1- Técnicas eletroquímicas

As técnicas voltamétricas nos levam às informações quantitativas e qualitativas de espécies químicas a partir do registro de curvas corrente-potencial obtidas durante a eletrólise dessa espécie em uma célula eletroquímica.

Em análises traço, uma das técnicas mais comumente utilizadas, devido ao seu baixo limite de detecção das espécies analisadas (da ordem de concentrações a nível $\mu\text{g L}^{-1}$), é a voltametria de redissolução anódica (VRA). Esta técnica é baseada em uma prévia acumulação eletroquímica do composto a ser determinado, no eletrodo de trabalho, prosseguida pela voltametria de redissolução (oxidação) da espécie reduzida na superfície do eletrodo de trabalho⁶⁶.

Como no presente estudo, há o interesse de avaliar a aplicação de eletrodos de NTCs na análise de íons metálicos e compostos orgânicos em amostras diluídas, ou seja, no qual o limite de detecção do analito está abaixo do limite instrumental da técnica, técnicas que envolvem etapas de pré-concentração antes da quantificação foram aplicadas e serão discutidas nos posteriores tópicos deste capítulo.

3.1.1- A voltametria clássica

A voltametria clássica, também conhecida como voltametria de corrente contínua, é uma técnica muito limitada para os dias atuais do ponto de vista analítico, devido ao seu baixo limite de detecção, que é da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} mol L^{-1} .

Uma das principais limitações da voltametria clássica em relação à sensibilidade é a chamada corrente capacitiva, uma das principais componentes da corrente de fundo ou corrente residual, que surge devido a fenômenos relacionados à dupla camada elétrica. Quando um potencial é aplicado a um eletrodo ele adquire uma carga, devido o carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Como na voltametria usa-se a varredura de potencial, a cada etapa de potencial aplicado, o eletrodo desenvolverá uma corrente, devido à carga adquirida chamada de corrente capacitiva⁶⁷.

Uma outra corrente de fundo gerada é a corrente faradaíca, que ocorre devido a processos gerados por diversos fatores como, impurezas presentes no eletrólito de suporte, ou em outro reagente utilizado, e ao oxigênio dissolvido no meio. Esse tipo de corrente pode ser reduzida, ou até mesmo eliminada usando-se reagentes mais puros, uma boa limpeza do material utilizado, e remoção do oxigênio dissolvido na célula, aplicando a passagem de um gás inerte⁶⁷.

Como a corrente capacitiva é uma limitação à sensibilidade do método, houve a necessidade de uma técnica que reduzisse essa corrente, para que a sensibilidade do método pudesse ser melhorada, para que a corrente do tipo faradaíca não se mascarasse pela corrente capacitiva gerada. Assim, técnicas discriminativas da corrente faradaíca e da corrente capacitiva surgiram para melhorar as análises traço, com o desenvolvimento das técnicas de pulso diferencial.

3.1.2- A voltametria de pulso diferencial

Nesta técnica aplica-se um pulso de potencial de magnitude constante, em uma rampa de potencial crescente, nos quais mede-se a corrente antes e após a aplicação do pulso. Essa diferença de corrente gerada, plotada contra potencial, leva a formação da onda de redissolução. Assim, essa técnica leva a compensação da corrente capacitiva, já que os dois pontos de correntes medidas são muito próximos, aumentando com isso a sensibilidade do método. A seleção da amplitude de pulso, que deve estar na faixa de 10 a 100 mV, e da velocidade de varredura do potencial são valores determinantes da sensibilidade, resolução e precisão desta técnica⁶⁸⁻⁶⁹.

Na Figura 8 observa-se a representação dos pulsos de potencial representados em forma de degraus, com a amostragem de corrente, tanto para a instrumentação analógica (a), bem como para a digital (b). A diferença de correntes, capacitiva e faradaíca vistas em (S_1) e (S_2) respectivamente, será maior por volta do potencial de meia onda, onde uma pequena variação de potencial produzirá uma grande variação de corrente. A variação dessas correntes aumentará até atingir um valor máximo próximo do valor de potencial correspondente ao potencial de meia onda ($E_{1/2}$). Após este ponto a diferença dos valores de corrente diminuirá, retornando ao valor da corrente de fundo e o voltamograma terá uma forma de pico como pode ser observado na Figura 9. O potencial correspondente ao ponto máximo

do pico é chamado de potencial de pico (E_p), o qual nos dá a informação qualitativa da espécie eletroativa. Já a altura a partir do ponto máximo do pico até a reta tangente à base, perpendicularmente ao eixo x e paralelamente ao eixo y, é dada pela corrente de pico (I_p) e nos dá a informação quantitativa da espécie em estudo

67

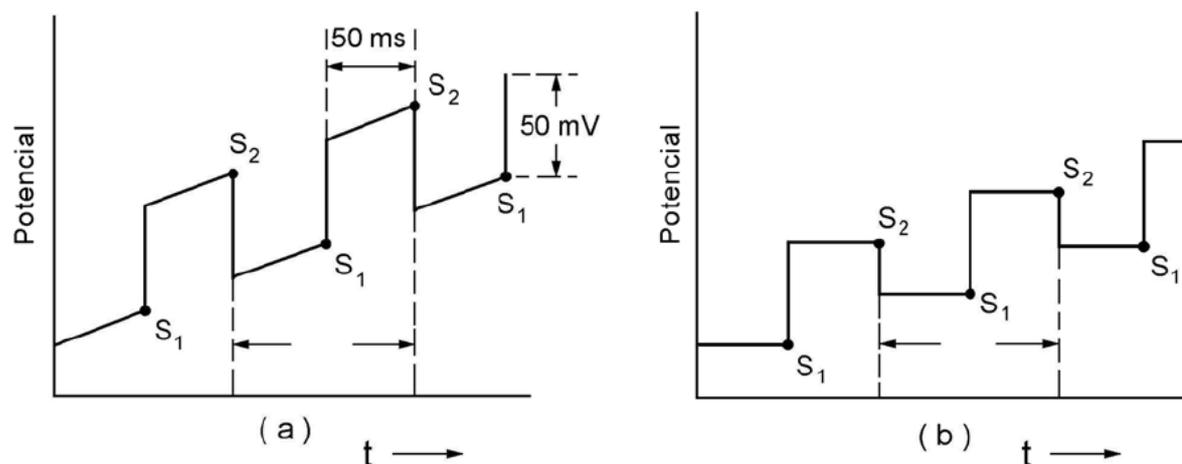


FIGURA 8: Representação esquemática da diferença de potencial em função do tempo em voltametria de pulso diferencial em instrumentos analógicos (a); em instrumentos digitais (b).

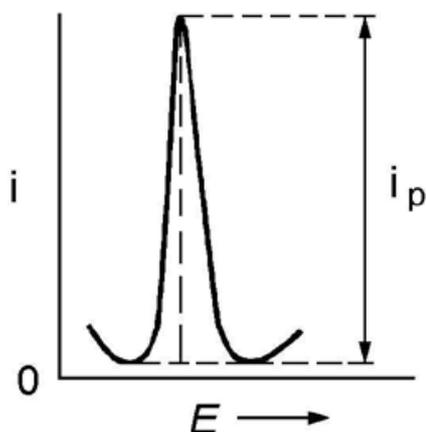


FIGURA 9: Voltamograma de pulso diferencial registrado em aparelhagem digital.

3.1.3- Voltametria de redissolução

Apesar da minimização da corrente capacitiva pela técnica de pulso diferencial, a análise de traços tende a valores de limites de detecção da ordem de

10^{-8} a 10^{-12} mol L⁻¹, e para isso não basta apenas às análises de pulso. É necessário o uso de técnicas que incorporem o uso de processos de pré-concentração da substância a ser determinada, de maneira a aumentar ainda mais a corrente faradaíca, minimizando a de fundo.

Assim, uma das técnicas muito comumente utilizadas na determinação de metais pesados, uma vez que vários deles podem ser depositados na superfície do eletrodo pela formação do amalgama com o mercúrio contido em solução, é a voltametria de redissolução anódica (VRA), a qual compreende três etapas: uma de pré-concentração, para que ocorra a eletrodeposição da espécie eletroativa sobre um eletrodo estacionário; posteriormente seguida por uma etapa de repouso; e por fim uma etapa de determinação, que consiste na redissolução da espécie anteriormente depositada⁶⁷.

3.1.4- Redissolução anódica

Nesta técnica, aplica-se um potencial controlado, suficientemente mais negativo que os potenciais de redissolução das espécies em interesse, para garantir a redução de todos os íons na superfície do eletrodo, por um determinado tempo de deposição, dependendo da espécie e do eletrodo a ser utilizado. A eletrólise é feita sob agitação constante da solução para que o transporte de massa por convecção seja somado ao transporte de massa difusional, permitindo assim, uma maior deposição do metal junto à superfície do eletrodo.

Um pequeno tempo de repouso (t_r), após este processo de deposição é necessário para que o sistema retorne ao seu estado de equilíbrio e para que a concentração do metal depositado homogenize-se. Só então, inicia-se o processo de varredura em direção a potenciais positivos, sem ultrapassar o valor de 0,2 V, para que não ocorra a oxidação do mercúrio, ou seja, a reoxidação da espécie do amálgama que se processa na superfície do eletrodo. Essas três etapas estão representadas na Figura 10 (a). O metal ou metais depositados se redissolverão quando os seus potenciais de pico forem atingidos, Figura 10 (b).

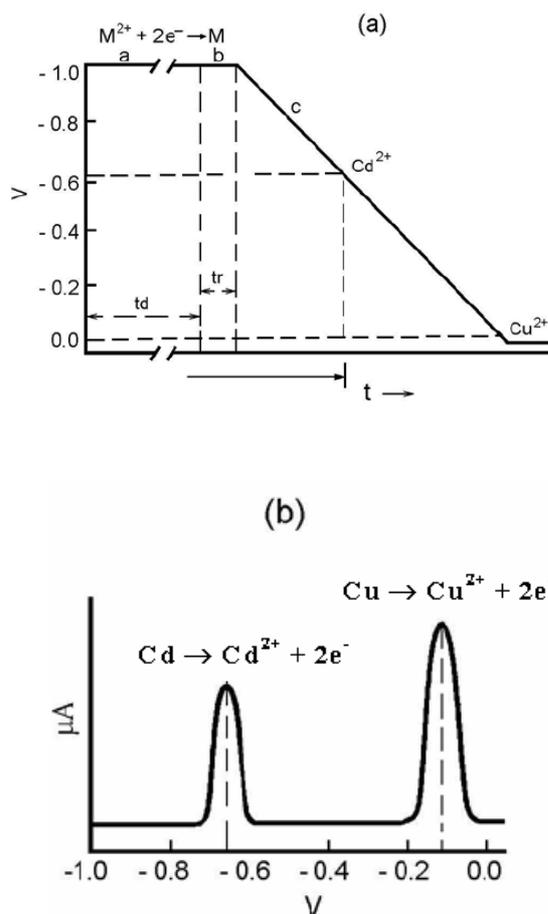


FIGURA 10: Etapas envolvidas na voltametria de redissolução anódica (a); Voltamogramas hipotéticos envolvidos na etapa de redissolução para os íons Cd^{2+} e Cu^{2+} (b).

3.2- O Tratamento de Dados

O tratamento de dados para fins quantitativos, consiste no caso dos métodos voltamétricos, em medir as correntes de pico obtidas e relacioná-las às concentrações de soluções padrões das espécies eletroativas e às concentrações dessas espécies na amostra de interesse. O método da curva de calibração e o método da adição de padrão são os mais comumente utilizados e serão descritos nos tópicos a seguir.

3.2.1- Método da curva de calibração

Nesse método, mede-se a corrente voltamétrica de soluções padrões de várias concentrações da substância em estudo, plotando um gráfico de coordenadas cartesianas, colocando os valores de corrente de pico versus os valores de concentração, como representado na Figura 11. A curva obtida deve apresentar um comportamento linear na região de concentração em interesse, a qual deve passar pela origem, no caso das técnicas clássicas. No caso de técnicas mais sensíveis, essa curva pode não passar pela origem, devido a corrente de fundo, o que não tira a validade do método. Embora, seja o método mais comum utilizado em química analítica, ele pode levar, a resultados errôneos quando se trabalha com matrizes complexas, as quais ocorrem o efeito de matriz, devido o uso de soluções padrões em condições de pureza e conhecimentos das espécies presentes diferentes das condições da matriz, na qual desconhecem a presença de diversas espécies, sendo que várias delas podem causar interferências⁶⁷. Então, neste caso é melhor optar pelo método de adição de padrão.

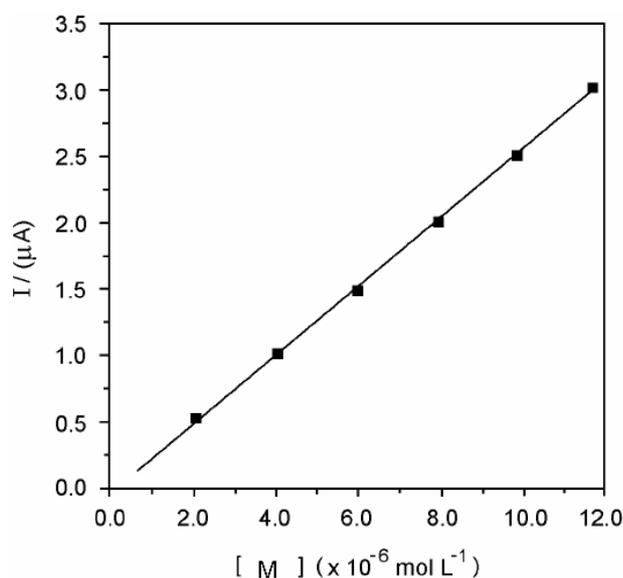


FIGURA 11: Representação gráfica de uma curva analítica usada em voltametria. O gráfico representa a corrente de pico vs. concentração, de um dado metal.

3.2.2- Método da adição de padrão

Este método, como dito anteriormente, é utilizado com o intuito de minimizar o efeito de matriz. Neste caso, a amostra é adicionada na célula eletroquímica, juntamente na presença do eletrólito de suporte, e a corrente referente à espécie de interesse é registrada. A seguir, adições sucessivas da solução padrão do analito são realizadas. Normalmente três alíquotas da solução padrão são adicionadas, medindo-se após cada adição a corrente gerada por cada concentração. O volume adicionado é escolhido de tal forma a não ocorrer diluição apreciável da amostra, o que alteraria as suas condições originais.

Com os valores obtidos das correntes da amostra e dos padrões adicionados, constrói-se uma curva corrente versus concentração, como mostrado na Figura 12. A corrente da amostra é vista no eixo y para o valor 0 (zero) do eixo x, sendo que os demais valores de correntes das adições do padrão são colocados no eixo y, e as respectivas concentrações ao longo do eixo x⁶⁷. A reta resultante dessa curva é extrapolada a fim de interceptar o eixo da concentração (eixo x) no lado negativo das coordenadas, cujo valor expresso pela equação da reta, corresponde ao valor da concentração do analito da amostra na célula eletroquímica. Sabendo-se o volume inicial da solução na célula, calcula-se então a concentração do analito na amostra original.

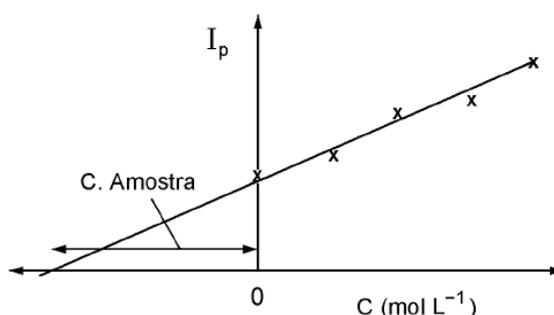


FIGURA 12: Curva de adição de padrão utilizada em voltametria.

3.3- Eficiência do Método

A utilização de um método analítico exige confiabilidade. Para ter-se certeza de que os valores encontrados para a concentração do analito são realmente verdadeiros há a necessidade de uma certificação do resultado da análise, esse procedimento é conhecido como validação do método. Erro e desvio padrão são alguns dos parâmetros analíticos mais usuais, bem como, a obtenção do resultado por mais de uma via analítica. Geralmente encontramos três tipos de figuras de mérito: o teste de recuperação, a análise da amostra certificada, e a determinação analítica por um segundo método.

3.3.1- Teste de recuperação

Este teste é realizado para uma amostra a qual se conhece a concentração do analito em estudo, no caso, uma certa alíquota da solução padrão do mesmo. Essa amostra é enriquecida com adições sucessivas da solução padrão, assim o resultado obtido para a concentração do analito com a amostra enriquecida é subtraído do resultado obtido da amostra inicial, sem o enriquecimento. Desta forma, o módulo do valor encontrado para a extrapolação da curva de corrente de pico versus concentração do analito, deve equivaler ao valor recuperado da concentração do analito na amostra do padrão inicialmente adicionado na célula. O resultado deve ser expresso em termos de porcentagem de recuperação, neste caso, da amostra adicionada e deve estar na faixa de 70-130%, dentro do erro experimental do método. A Equação 1 representa o modo como os dados devem ser analisados,

$$F_{\text{rec}} = (A_r / A_i) \cdot 100 \quad \text{Equação 1}$$

sendo que, F_{rec} é o fator de recuperação e os termos A_r e A_i são os valores de unidades do analito recuperadas e introduzidas, respectivamente.

3.3.2- Amostra certificada

Este método provém de uma amostra, certificada por uma instituição, a qual refere-se a uma dada matriz onde vários de seus constituintes foram analisados por diversos laboratórios e diversos métodos. Desta forma, a validade do método é verificada determinando-se, através do método proposto, a concentração do analito na amostra certificada e comparando-se com o valor já certificado, devendo concordar com este valor dentro do erro permitido pelo mesmo.

3.3.3- Determinação por um segundo método

Um segundo método, diferente ao do método em estudo deve ser realizado para que se possa com certeza avaliar o método proposto. Assim, tratando-se de um metal, a validação poderá ser feita através da técnica de absorção atômica. Os valores obtidos por ambos os métodos devem concordar dentro do erro experimental de cada um.

Logo, só após a utilização de no mínimo dois desses métodos de validação poderemos afirmar, com certeza, que o método proposto é viável para a sua utilização.

CAPÍTULO 4

Parte Experimental

“O começo é a parte mais importante do trabalho”.

(Platão)

4- PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo, será discutida toda a parte experimental incluindo a construção dos eletrodos, os reagentes e os equipamentos utilizados durante a realização deste trabalho.

4.1- Reagentes e soluções

Todas as soluções utilizadas neste trabalho estão descritas abaixo e as mesmas foram preparadas com água purificada por um sistema de osmose reversa. Todos os reagentes utilizados apresentavam pureza analítica e foram utilizados sem qualquer etapa de purificação. As soluções dos íons metálicos foram armazenadas em frascos de polietileno com capacidade de 100 mL cada. Já as soluções tampões e as soluções estoques do ácido mefenâmico foram armazenadas em frascos de vidro de 500 mL cada e estocadas em geladeira. Todos os frascos utilizados durante este trabalho, bem como toda a vidraria utilizada no preparo das soluções foram deixados em um banho de HNO_3 na concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ antes de serem utilizados. Este procedimento visava eliminar possíveis contaminações. Antes do uso todos os frascos e vidrarias foram lavados abundantemente com água deionizada.

4.1.1- Soluções tampão

Uma solução de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,8, preparada a partir de acetato de sódio (Merck) e ácido acético (Merck), foi utilizada como eletrólito de suporte para a determinação de Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II).

A solução de tampão fosfato $70,0 \text{ mmol L}^{-1}$ pH 7,1 foi preparada pela diluição de 3,987 g de fosfato dibásico de sódio (Merck) e 0,956 g de fosfato monobásico de sódio (Merck) em 500 mL de água. Esta solução foi utilizada como eletrólito de suporte para as determinações do ácido mefenâmico.

4.1.2- Soluções estoques dos íons metálicos

As soluções estoques dos íons metálicos Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II) na concentração de 10 mg L^{-1} foram preparadas a partir da diluição de 1/100 das soluções padrões de 1000 mg L^{-1} (SpecSol) em HCl 5% destes íons.

4.1.3- Solução de nitrato de mercúrio

Para a formação do amalgama, na superfície do eletrodo, utilizou-se uma solução de nitrato de mercúrio $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck) 10 mmol L^{-1} com $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de KNO_3 (Merck) e acidificada com HNO_3 concentrado (Synth) até atingir o pH 1,0. Nas determinações eletroquímicas dos íons metálicos $100 \mu\text{L}$ desta solução estoque era inserida na célula eletroquímica, obtendo uma concentração de $42,85 \text{ mg L}^{-1}$ de Hg_2^{2+} .

4.1.4- Solução de ferricianeto de potássio

Para a caracterização dos eletrodos de trabalho, uma solução de ferricianeto de potássio $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (Synth) $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl (Synth) foi preparada.

4.1.5- Solução padrão de ácido mefenâmico

Uma solução estoque do padrão de ácido mefenâmico (AM) $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (Sigma Aldrich) $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol (Merck) foi preparada para a construção da curva analítica e para a curva de recuperação deste ácido.

4.1.6- Solução da amostra do medicamento *Pontin*

Para o preparo da amostra do medicamento Pontin 500 mg de AM, partimos da pesagem de três comprimidos separadamente para a obtenção do peso médio de cada comprimido, o qual foi de $0,72 \text{ g}$. Uma massa de $0,100\text{g}$ dos comprimidos macerados foi diluída em etanol e posteriormente filtrada para a

obtenção de uma solução estoque desta amostra. Esta amostra deveria ter, segundo a indicação do conteúdo de AM pelo fabricante, uma concentração final de $5,72 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ de AM.

4.2- Equipamentos

As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando um potenciostato da AutoLab mod. PGSTAT 30, conectado a um microcomputador para a aquisição dos dados eletroquímicos com o programa GPES.

As medidas de UV-Vis foram realizadas em um espectrofotômetro Varian mod. Cary 5G.

4.3- Célula e eletrodos

A célula eletroquímica utilizada com capacidade de 50 mL é composta de uma tampa de teflon com entrada para os três eletrodos e entrada de gás. O eletrodo de referência utilizado foi o de prata cloreto de prata (Ag/ AgCl) em meio de KCl saturado, e o eletrodo auxiliar um fio de platina.

Os eletrodos de trabalho eram eletrodos de pasta de diferentes tipos e procedências de nanotubos de carbono, com a utilização de nujol como aglutinante. Foram preparados quatro eletrodos de trabalho distintos, dependendo de sua procedência ou tipo de nanotubos, os quais serão nominados a seguir. Três eletrodos eram da empresa chinesa Shenzhen Nanotech Port Co. Ltda. e consistiam de: 1- nanotubos de carbono de paredes múltiplas (20-40 nm) (NTCPM), 2- paredes únicas (< 2 nm) (NTCPU) e 3- nanotubos de paredes múltiplas alinhados (NTCPMA) sintetizados alinhadamente (10-20 nm). O quarto eletrodo também era de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, mas de outro fornecedor e com diâmetro maior, sendo fornecido pela empresa Sigma Aldrich (NTCPMS) e com diâmetro de 110 a 190 nm. Todos estes eletrodos serão referenciados no texto a partir daqui com as siglas dadas entre parênteses para facilidade de redação.

4.4- Construção dos eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho de pasta de diferentes tipos de nanotubos de carbono, foram obtidos pela mistura dos NTCs (70% m/m) com nujol (30% m/m) ⁶⁵. Essa mistura foi inicialmente homogeneizada em um almofariz de ágata até a obtenção de uma pasta bem uniforme, a qual foi inserida em um tubo de vidro de 1,0 mm de diâmetro interno. Essa pasta permaneceu em repouso por 24 h para secagem da mesma. O contato elétrico foi feito com um fio de cobre por uma tinta condutora de prata e fixado no topo do vidro com resina epóxi para garantir a fixação do mesmo.

Antes do uso estes foram polidos com a utilização de uma lixa de granulação 600 até a obtenção de uma superfície plana. Na Figura 13 pode-se observar um fluxograma representando todo o procedimento descrito acima para a obtenção final do eletrodo de trabalho.

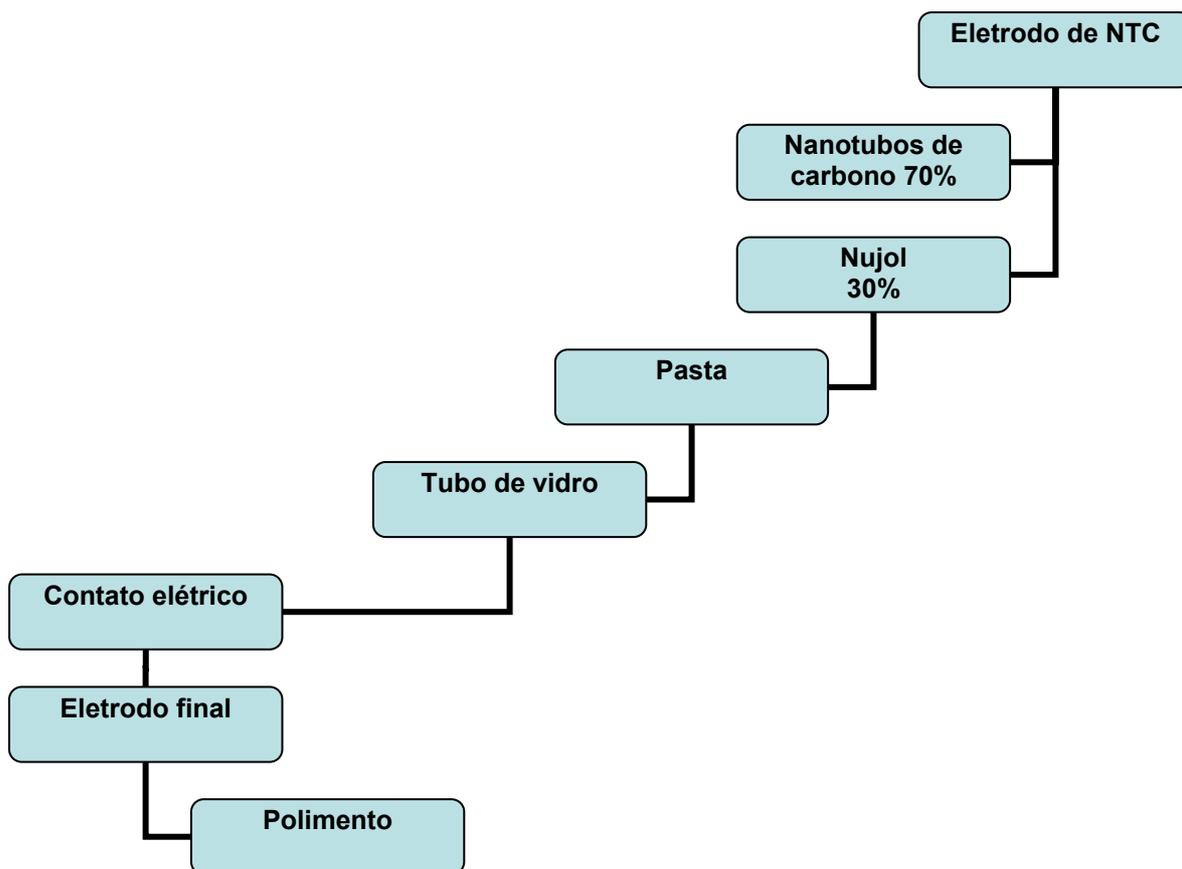


FIGURA 13: Fluxograma da construção do eletrodo de trabalho.

4.5- Caracterização dos eletrodos construídos

A caracterização dos eletrodos construídos foi realizada por voltametria cíclica em uma solução de ferricianeto de potássio $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ com $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de KCl. Este procedimento visa detectar possíveis erros na construção dos eletrodos como, infiltrações e mau contato elétrico com o fio condutor, além, é claro, de avaliar o seu perfil voltamétrico frente a um par redox bem conhecido na literatura. Deste modo, os eletrodos de trabalho foram ciclados na solução anteriormente descrita variando a velocidade de varredura entre $5,0$ e 200 mV s^{-1} .

4.6- Otimização das condições experimentais para a técnica de pulso diferencial

No caso das determinações eletroquímicas dos íons metálicos, realizou-se algumas medidas iniciais a fim de avaliar as condições necessárias para a aplicação do método: otimizações tanto da concentração da solução de mercúrio, como do tempo de deposição dos íons metálicos, que serão descritos e analisados na sessão 5.2.1 e 5.2.2. Os parâmetros utilizados nas medidas voltamétricas de redissolução anódica de pulso diferencial foram selecionados de acordo com alguns dos parâmetros descritos na literatura ²⁷⁻³⁷, uma vez que o objetivo principal do nosso trabalho não é criar um novo método de aplicação para esses eletrodos e sim compará-los entre si, para a obtenção de um tipo de NTC que seja mais viável na aplicação da determinação desses íons.

Para as medidas relacionadas ao ácido mefenâmico também parte-se do pressuposto de alguns parâmetros já relatados pela literatura como é o caso do uso do tampão fosfato como eletrólito de suporte ⁵⁷ e da região de potencial de trabalho ⁵⁸.

É importante ressaltar que todas as medidas foram realizadas em triplicatas, a fim de obter um valor médio para a variação de corrente gerada, ou seja, um mínimo de confiabilidade no método utilizado. Além do desvio padrão de cada medida, outros dois fatores importantes para assegurar a confiabilidade do método foram avaliados: o limite de detecção e o limite de quantificação.

4.7- Limite de detecção

O limite de detecção é definido como o valor mínimo do sinal da espécie no início da medida. Embora exista alguma discussão sobre este ponto, a tendência mais recente, deve basear seu cálculo das curvas de calibração na média do sinal do branco, método esse permitido pela IUPAC ⁷⁰. Assim, o coeficiente angular da reta (b), $y = a + bx$, é o valor do branco da resposta y_b (sendo este igual a “ a ”), e o limite de detecção (LD) para o x correspondente a um valor de y para $y = y_b + 3 S_b$, é o desvio padrão (DP) do branco. Dessa forma, o limite de detecção é então dado pela Equação 2, como observado na Figura 14 ⁷¹.

$$LD = \frac{3 \cdot DP}{B} \quad \text{Equação 2}$$

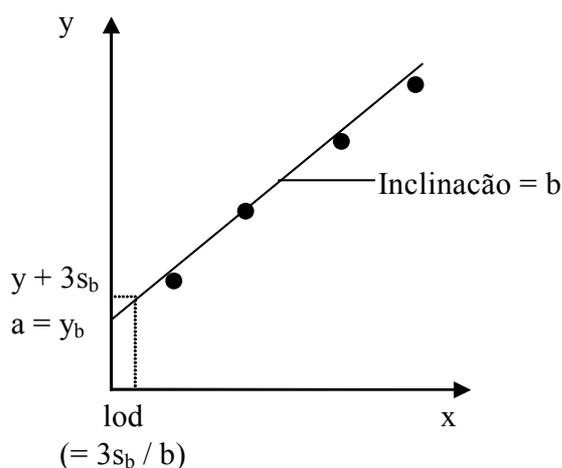


FIGURA 14: Representação esquemática de uma curva analítica, a qual é possível observar o coeficiente angular da reta “ b ” e o coeficiente linear “ a ”. Da relação $3S_b / b$ se encontra o limite de detecção e o desvio padrão do branco (DP).

4.8- Limite de quantificação

O limite de quantificação (LQ) é definido como o menor valor do sinal da espécie que ainda possibilita uma quantificação segura dentro da faixa de análise escolhida. É diferente do limite de detecção, que apenas determina a concentração mínima que a curva consegue detectar contra o sinal do branco sem nenhuma

responsabilidade com a reprodutibilidade. Assim, a equação que descreve o limite de quantificação, é dado pela Equação 3,

$$LQ = \frac{10 \cdot DP}{B} \quad \text{Equação 3}$$

os quais DP é o desvio padrão e B é o coeficiente angular da reta.

4.9- Sensibilidade

A sensibilidade (S) nada mais é, que a variação da resposta de um instrumento de medida versus a correspondente variação de estímulo. A sensibilidade de um método analítico é igual ao declive da curva de calibração, ou seja, igual ao coeficiente angular da curva analítica representado comumente por "B". Se a curva de calibração não é retilínea, o valor da sensibilidade varia com a concentração do determinando. Se a sensibilidade é função da matriz, uma calibração simples com a substância pura é inadequada. Neste caso pode usar-se o método de adições de padrão, para uma avaliação mais rigorosa da concentração de analito ⁷².

CAPÍTULO 5

Resultados e Discussão

“A felicidade consiste em estar feliz com o que conseguimos e com o que não conseguimos”.

(Charles H. Spurgeon)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Caracterização dos eletrodos de trabalho

Inicialmente os eletrodos de trabalho foram caracterizados quanto a sua resposta voltamétrica a partir de uma solução de ferricianeto de potássio por ser o comportamento eletroquímico do par redox ferro/ferri bem conhecido. Desse modo, os perfis voltamétricos dos eletrodos de NTCs poderão ser utilizados como ponto de partida na comparação do comportamento eletroquímico dos diversos tipos de eletrodos utilizados neste trabalho. Os voltamogramas obtidos para os eletrodos de NTCPMs, NTCPU, NTCPMA e NTCPMS, conjuntamente com um eletrodo de pasta de grafite para comparação, são apresentados nas Figuras 16 (a) a (e), respectivamente.

Todas as curvas obtidas, exceto para o eletrodo NTCPMS, apresentam um perfil voltamétrico esperado para o sistema redox ferro/ferri com um pico de oxidação e um pico de redução característico e cuja corrente aumenta com o velocidade de varredura. As variações observadas nos perfis voltamétricos obtidos para eletrodos de uma mesma procedência, mas de distintos tipos de nanotubos, foram pouco significativas, indicando que para este tipo de reação redox que se caracteriza essencialmente pela transferência de carga, o tipo de NTCs utilizado não é fundamental.

Uma análise mais detalhada dos voltamogramas da Figura 15 (a) e (c) mostram que os eletrodos de NTCPMs e NTCPMA são os que têm melhor reversibilidade (menor diferença entre os potenciais de picos e menor deslocamento em E_p com a velocidade de varredura) e maior sensibilidade (maior corrente de pico), o que indica um processo de transferência de carga eletrodo-solução muito rápido, o que é fundamental no caso da utilização destes eletrodos como sensores eletroquímicos.

Já o eletrodo de NTCPMS, Figura 15 (d), mostrou ser muito capacitivo e resistivo, como é possível observar pelo perfil voltamétrico, bem como, pela diferença de corrente gerada por este eletrodo, cerca de 10 vezes maior. Isso nos indica haver um acúmulo de carga na superfície do eletrodo, característico de um processo capacitivo, que apresenta um processo de transferência de carga eletrodo-

solução bem mais lento. Desta maneira concluímos desde já, que a utilização desses eletrodos, como sensores eletroquímicos, não será muito viável.

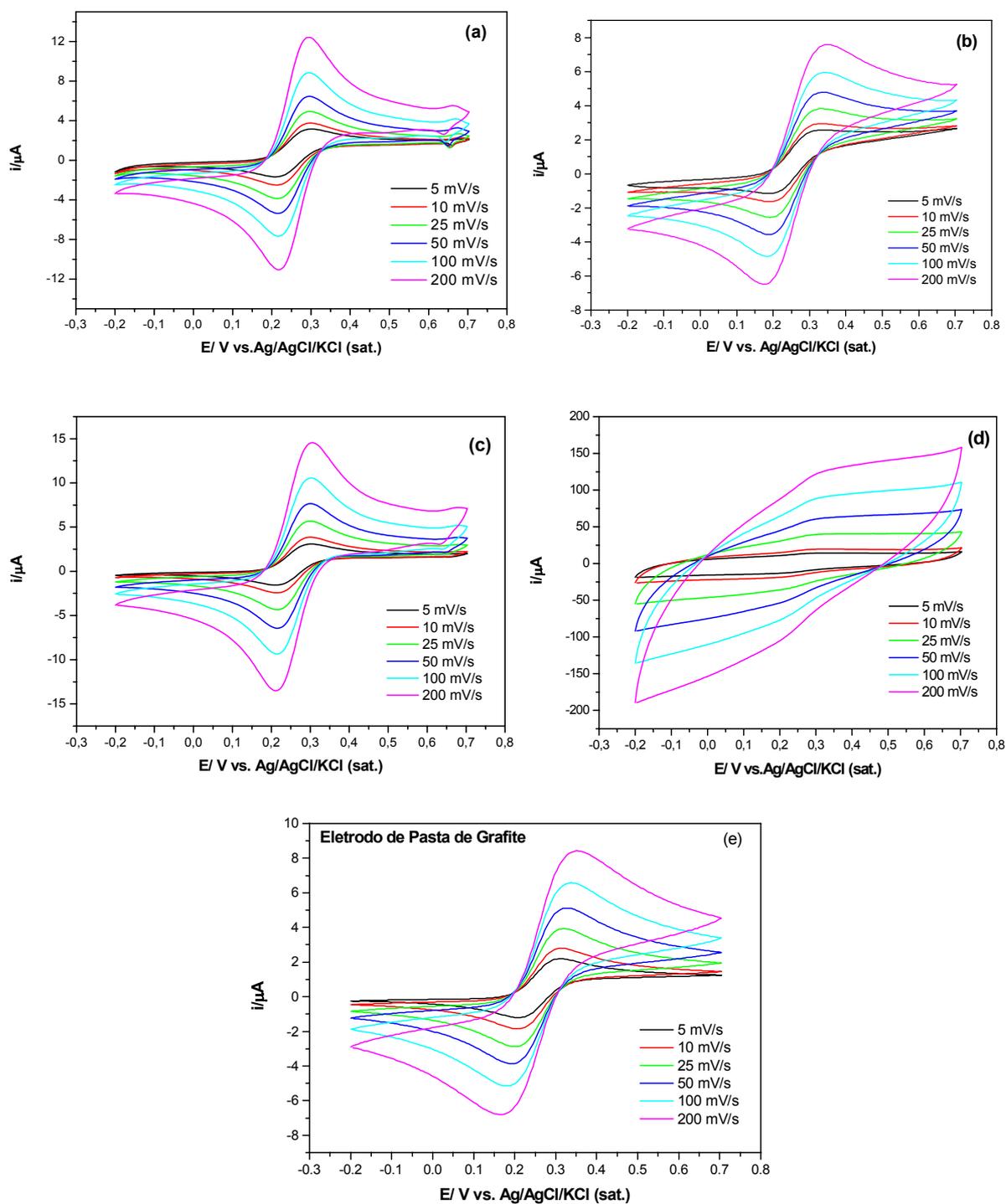


FIGURA 15: Voltamogramas cíclicos sobre os eletrodos NTCPM (a), NTCPU (b), NTCPMA (c), NTCPMS (d) e pasta de grafite (e) em uma solução de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $5,0 \text{ mmol L}^{-1}$ em KCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, variando a velocidade de varredura de 5 a 200 mV s^{-1} .

A influência da velocidade de varredura de potencial da solução de ferricianeto de potássio em meio de KCl nos indica uma análise mais detalhada do comportamento redox deste composto nos diferentes tipos de eletrodos avaliados. Verifica-se uma linearidade entre a intensidade de corrente de pico (i_p) e a raiz quadrada da velocidade de varredura ($v^{1/2}$) conforme observado na Figura 16, para o intervalo de 5 a 200 mV s^{-1} .

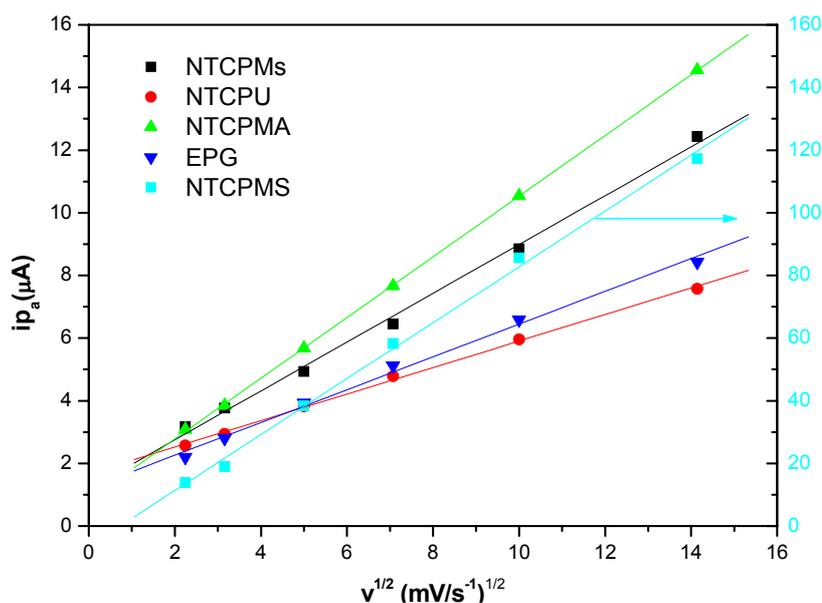


FIGURA 16: Curva analítica para a intensidade de corrente de pico versus a raiz quadrada da velocidade de varredura sobre os eletrodos de NTCPMs, NTCPU, NTCPMA, EPG e NTCPMS.

A linearidade observada na Figura 16 pode ser interpretada como um processo com controle difusional do transporte de massa e que segue a equação de RANDLES e SEVICK:

$$i_p = (2,69 \times 10^5) \times n^{3/2} \times A_e \times D_0^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2} \quad \text{Equação 4}$$

onde n é o número de elétrons, D_0 é o coeficiente de difusão em $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$, A_e é a área eletroativa do eletrodo em cm^2 e C_0 é a concentração da espécie eletroativa, no caso o $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$, em mol cm^{-3} .

A Equação 4 permite que se calcule a área eletroativa dos eletrodos avaliados, uma vez que se conhece todos os outros parâmetros da equação. Os

valores de área obtidos a partir do coeficiente angular das retas e utilizando um valor de C_0 de $5,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol cm}^{-3}$ e D_0 de $7,6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ são dados na Tabela 2.

Nesta Tabela observa-se que a área eletroativa dos eletrodos de NTCPMs e NTCPMA são muito próximas e a do eletrodo de NTCPMS o que leva a uma maior corrente, como observada na Figura 16. Assim uma melhor comparação entre as respostas voltamétricas obtidas em ferro/ferrí deve ser feita em termos da representação dos voltamogramas com densidade de corrente, Figura 17. Neste caso observa-se que para os eletrodos avaliados a densidade de corrente de pico é da mesma ordem de grandeza para os distintos eletrodos e o maior valor é obtido para o eletrodo NTCPU.

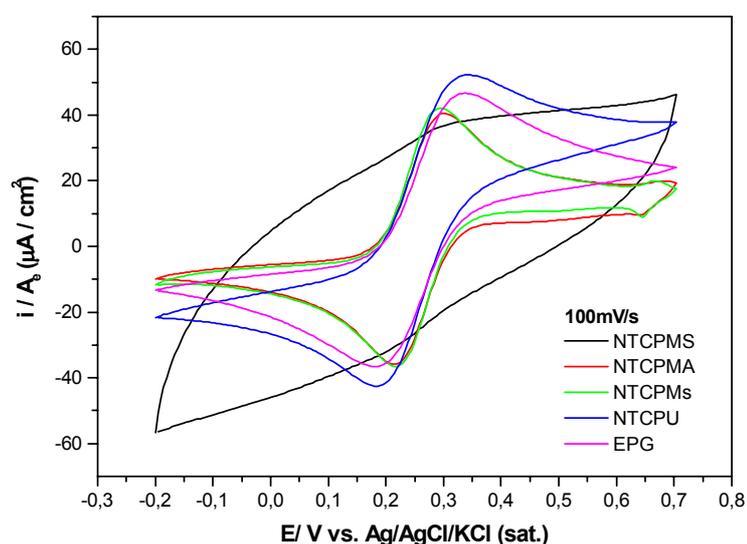


FIGURA 17: Voltamogramas da densidade de corrente versus o potencial aplicado sobre os eletrodos de NTCPMs, NTCPU, NTCPMA, NTCPMS e EPG na velocidade de varredura de 100 mV s^{-1} .

TABELA 2: Valores da intensidade de corrente de pico (I_p), área eletroativa (A_e) e densidade de corrente (I_p / A_e) sobre os eletrodos de NTCPMs, NTCPU, NTCPMA, NTCPMS e EPG.

Eletrodos	$I_p / \mu\text{A}$	A_e / cm^2	$I_p / A_e (\mu\text{A} / \text{cm}^2)$
NTCPMs	8,85	0,21	42,14
NTCPMA	10,54	0,26	40,38
NTCPU	5,96	0,11	52,28
NTCPMS	85,57	2,40	35,65
EPG	6,58	0,14	46,67

5.2- Avaliação dos eletrodos de NTCs na determinação de íons metálicos

Como o objetivo principal deste trabalho foi avaliar o desempenho de diferentes tipos de NTCs na determinação de íons metálicos, os primeiros experimentos foram realizados com os eletrodos sem qualquer modificação. Para estes experimentos foi possível obter um bom sinal analítico para Cu (II) e Pb (II), entretanto, para Cd (II) e Zn (II) o sinal era muito baixo e com pouca reprodutibilidade. Como é bem conhecido da literatura que este quarteto de metais pode ser determinado facilmente com o uso de eletrodos de mercúrio, optou-se por tentar modificar a superfície dos eletrodos de NTCs com um filme de mercúrio, formado *in situ*, e melhorar o sinal analítico e a reprodutibilidade. Desse modo, foram realizadas uma série de medidas a fim de se observar a melhor concentração dos filmes de mercúrio sobre os eletrodos de NTCs.

5.2.1. Otimização da adição da solução de mercúrio

Para a deposição de filmes de mercúrio partiu-se de condições experimentais como solução, potencial e tempo de deposição já previamente estabelecida em nosso laboratório ⁷¹ e nesta etapa foi avaliada qual a melhor concentração da solução de Hg. Como a idéia era formar o filme de Hg *in situ*, estes experimentos foram realizados em uma solução contendo 1,0 mg L⁻¹ de cada um dos íons metálicos em tampão acetato, a qual foi adicionada diferentes concentrações de Hg₂(NO₃)₂. Os eletrodos foram polarizados por 120s no potencial de -1,2 V e feita uma voltametria de redissolução anódica e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 18 (a) a (d).

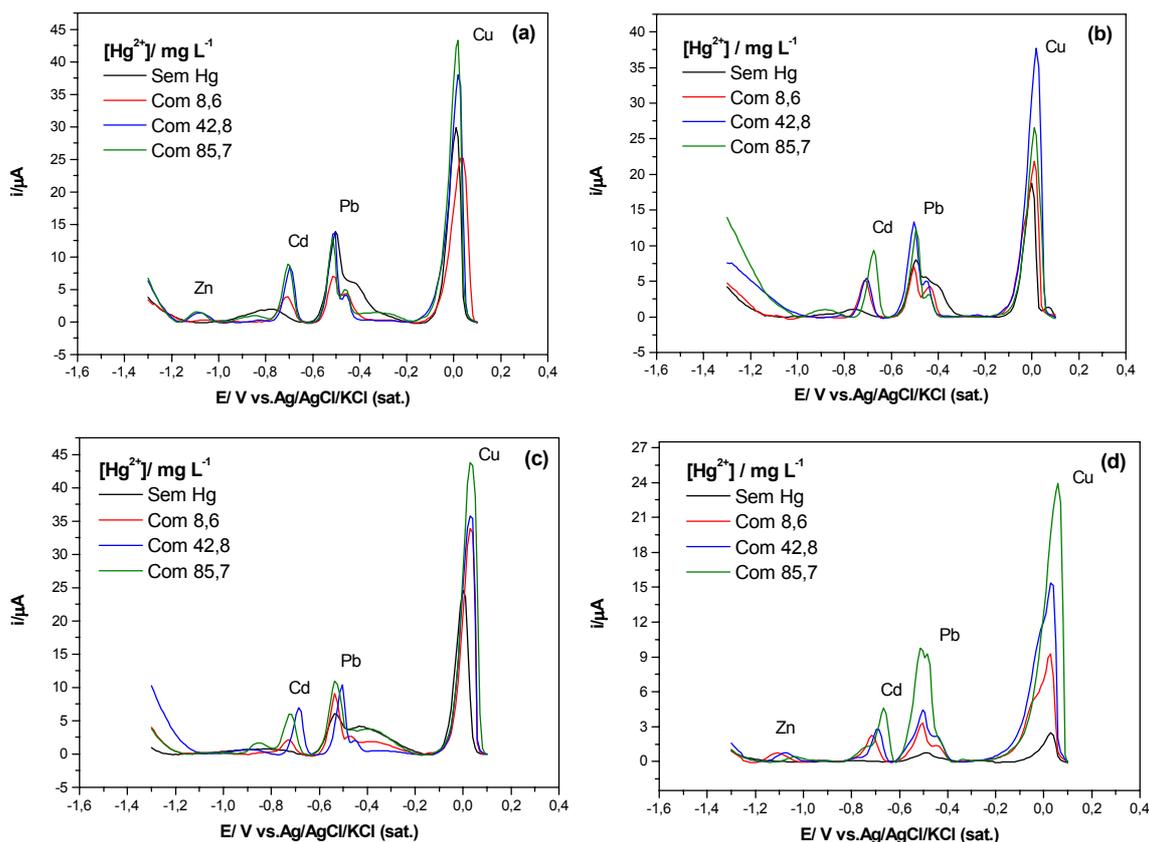


FIGURA 18: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre os eletrodos de NTCPMs (a), NTCPU (b), NTCPMA (c) e NTCPMS (d), em $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ de íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,8, com um $t_d = 120 \text{ s}$ e $E_d = -1,2 \text{ V}$.

A curva obtida para a redissolução apresenta os quatro picos principais referentes às espécies Zn, Cd, Pb e Cu com o mesmo comportamento de potencial de pico observado na literatura⁷³. Observa-se, na Figura 18, que para todos os eletrodos há um aumento na corrente de todos os picos quando se aumenta a concentração de Hg em solução, exceto para o eletrodo de NTCPU que a corrente de pico referente ao Cu decai para a mais alta concentração de Hg. Como o aumento na corrente de pico não é muito significativo a partir de uma concentração de $42,8 \text{ mg L}^{-1}$, esta concentração foi escolhida nos experimentos posteriores.

Para uma melhor visualização desses resultados pode-se observar na Figura 19 (a) a (d) curvas analíticas da concentração de Hg versus corrente de pico, sobre os quatro eletrodos avaliados para os íons metálicos em estudo. Essas curvas exemplificam de maneira mais concisa a resposta de cada íon metálico frente a adição da solução de mercúrio.

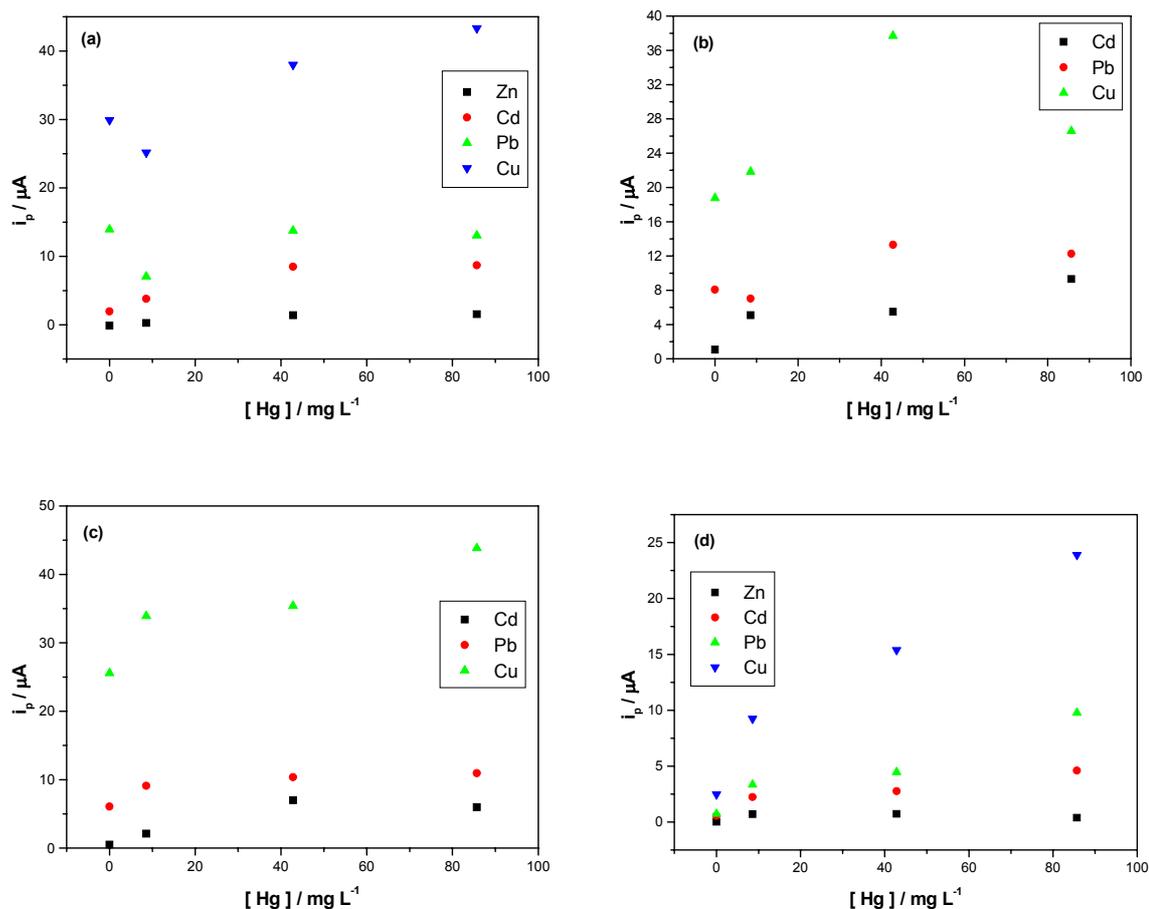


Figura 19: Curvas analíticas da concentração de Hg versus corrente de pico sobre os eletrodos NTCPMs (a), NTCPU (b), NTCPMA (c) e NTCPSMS (d) para os íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu.

5.2.2. Otimização do tempo de deposição dos íons metálicos

Um estudo do tempo de deposição para cada eletrodo também foi realizado, variando o tempo de 10 a 480 s.

A deposição dos metais em estudo foi feita a partir de uma solução contendo 281,2 μg L⁻¹ de cada um dos metais em uma solução de tampão acetato pH 4,8 e aplicando-se um potencial de deposição de -1,2 V durante diferentes tempos. O potencial de deposição de -1,2 V foi escolhido de modo a garantir a eletrodeposição de todos os metais na superfície do eletrodo, já que de acordo com o que observamos na literatura ⁷¹, o potencial de oxidação do íon Zn (II), dentre os íons metálicos em estudo, é o que apresenta valor mais negativo, ou seja, de aproximadamente -1,1 V, dependendo do eletrodo e das condições experimentais utilizadas.

Foi observado que para os tempos avaliados a corrente de pico de todas as espécies aumentava com o tempo de deposição, Figura 20 (a) a (d). O tempo de deposição escolhido para as medidas posteriores, cujo sinal de corrente de pico versus tempo de deposição estava para todos os íons metálicos dentro da faixa de linearidade, como observado na Figura 21 (a) a (d), foi o tempo de 120 s. Tempos maiores do que 120 s devem ser evitados já que após este tempo, ocorre uma curvatura da reta analítica sobre todos os eletrodos, em função de uma provável saturação na superfície do eletrodo.

Também se pode observar nesta figura que o pico referente ao Zn só é observado com maior definição para o eletrodo de NTCPMS (Figura 20(d)). A explicação aqui seria que, uma vez que a deposição de Zn ocorre conjuntamente com a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) este eletrodo tem um maior sobrepotencial para a RDH e no mesmo potencial se deposita uma maior quantidade de Zn. Este argumento é bastante plausível e está de acordo com os resultados anteriores onde se observou que o eletrodo de NTCPMS tinha uma grande resistência o que dificulta a RDH e sobre os outros eletrodos a RDH ocorre mais facilmente. Ainda para o eletrodo de NTCPMS observa-se uma resposta de corrente bem inferior comparado aos outros eletrodos, indicando uma menor sensibilidade deste eletrodo.

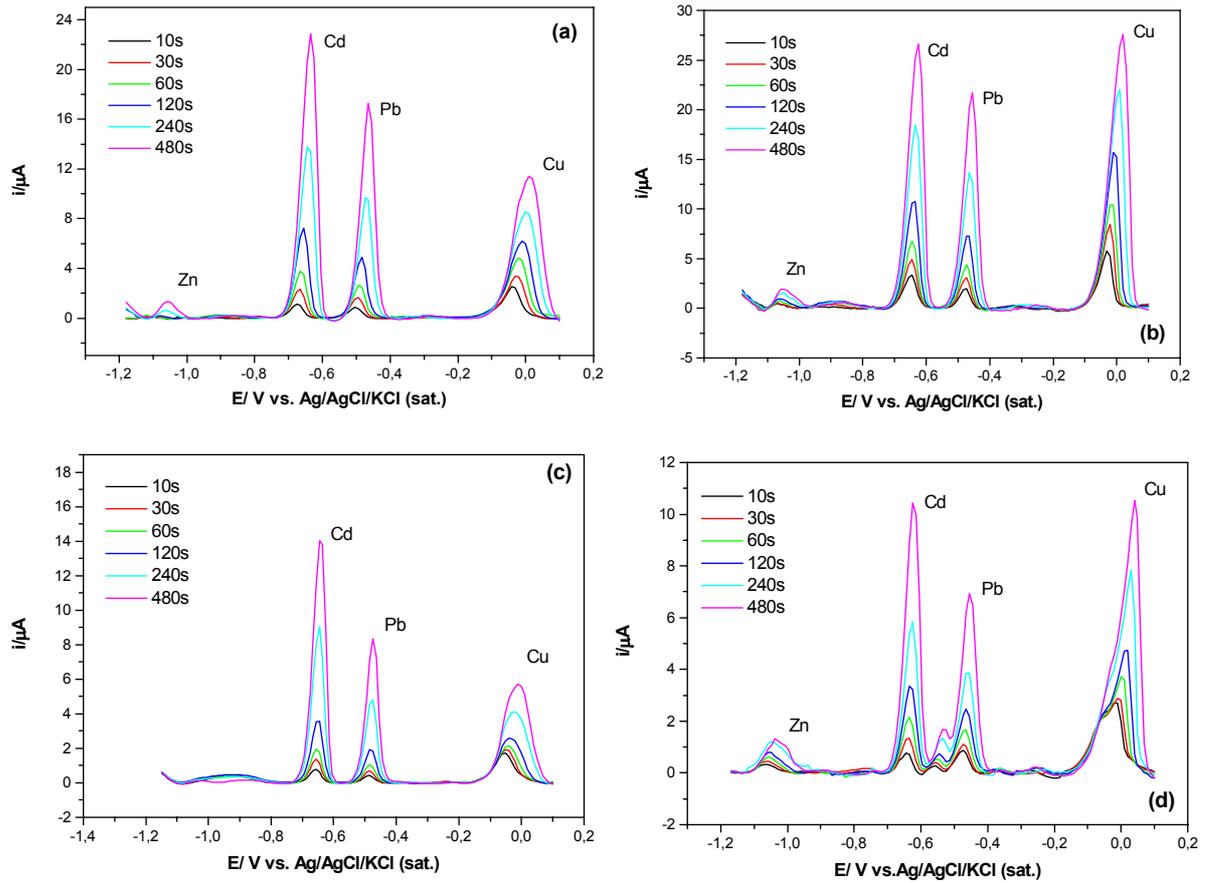


FIGURA 20: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre os eletrodos de NTCPMs (a), NTCPU (b), NTCPMA (c) e NTCPMS (d), em $281,2 \mu g L^{-1}$ de íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato $0,1 mol L^{-1}$ pH 4,8, variando o tempo de deposição dos íons metálicos de 10 a 480 s.

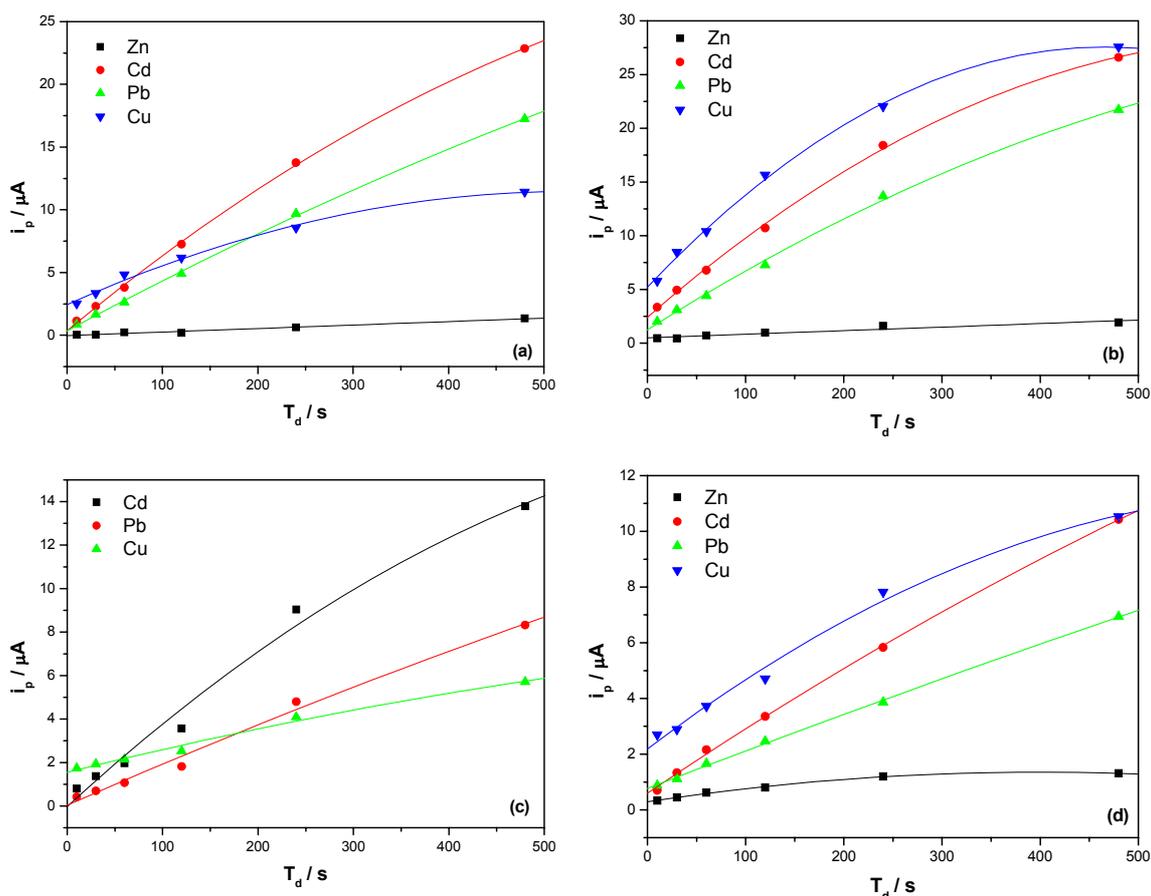


FIGURA 21: Curvas analíticas do tempo de deposição versus corrente de pico sobre os eletrodos NTCPMs (a), NTCPU (b), NTCPMA (c) e NTCPMS (d) para os íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu.

5.2.3. Aplicação dos eletrodos na determinação simultânea de Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II)

Após a otimização de alguns parâmetros como, tempo de deposição e concentração da adição da solução de mercúrio, para a quantificação dos íons metálicos em estudo, são apresentados os resultados experimentais da construção das curvas analíticas para a quantificação de Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II). Estas curvas são obtidas para cada um dos eletrodos visando a observação do eletrodo mais viável, tanto experimentalmente quanto economicamente, para que este seja aplicado na determinação dos metais em amostras reais.

Para a determinação simultânea de Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II) foi utilizada a técnica de voltametria de redissolução anódica de pulso diferencial e os parâmetros utilizados estão apresentados na Tabela 3. A faixa de concentração utilizada para a construção das curvas analíticas foi de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$. As

correntes de pico de redissolução anódica referentes a cada íon foram utilizadas na construção da curva analítica dos mesmos, para cada eletrodo de trabalho. As medidas foram realizadas em triplicatas.

TABELA 3: Parâmetros utilizados durante as medidas voltamétricas de redissolução anódica de pulso diferencial.

Parâmetros	Valor ou comentário
Potencial de deposição / V	-1,2
Tempo de deposição / s	120
Agitação durante a deposição	Em todas as deposições
Eletrólito suporte	Tampão acetato 0,1 mol L ⁻¹ / pH 4,8
Presença de Hg na solução / mg L ⁻¹	42,8
Tempo de equilíbrio / s	10
Amplitude de pulso / mV	50
Velocidade de varredura / mV s ⁻¹	20
Faixa de varredura / V	-1,3 a 0,1 V
Tipo de varredura	Anódica

5.2.3.1. Curvas analíticas para o eletrodo de NTCPM

Na Figura 22 são apresentadas as curvas de redissolução obtidas para as espécies em estudo nas condições mostradas na Tabela 3. Pode-se observar que, dentro dos parâmetros otimizados e da faixa de concentração utilizada, houve uma boa sensibilidade para a determinação dos íons Cd (II), Pb (II) e Cu (II), sendo que para o íon Zn (II) o sinal de corrente de pico só pôde ser observado a partir da concentração de 505,53 µg L⁻¹. Os picos de redissolução anódica foram observados nos potenciais de -1,05; -0,65; -0,48 e -0,05 V para Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II), respectivamente.

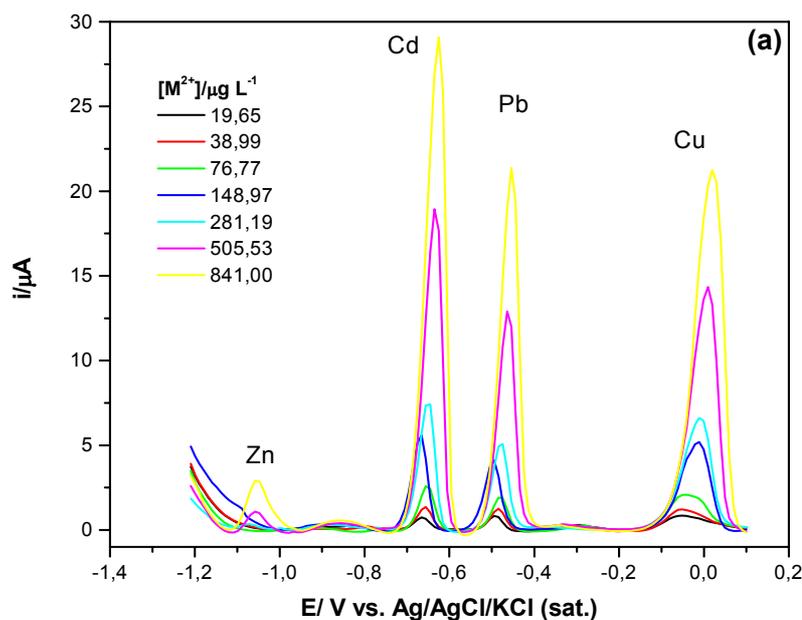


FIGURA 22: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre o eletrodo de NTCPM na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada íon metálico, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2$ V e $t_d = 120$ s.

As curvas analíticas obtidas a partir das correntes de pico versus a variação da concentração da espécie metálica obtidas a partir da Figura 22 estão representadas na Figura 23 para os íons Cd (II), Pb (II) e Cu (II), respectivamente. De um modo geral, podemos observar, que os valores do coeficiente de correlação (r) para os três íons metálicos é de 0,998 para Cd (II), 0,999 para Pb (II) e de 0,994 para Cu (II), nos quais $n = 6$, indicando uma boa linearidade dentro da faixa de concentração analisada.

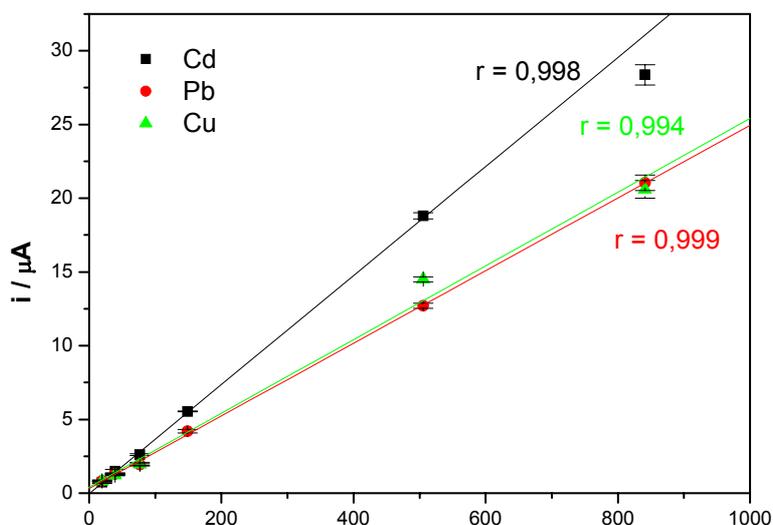


FIGURA 23: Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPM na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$.

Na Tabela 4, são apresentados os valores de limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e de sensibilidade para cada espécie metálica, determinada sobre o eletrodo de NTCPMs, segundo as equações apresentadas na seção experimental.

TABELA 4: Valores de LD, LQ e S calculados sobre o eletrodo NTCPM para os íons metálicos Cd, Pb e Cu.

Íon metálico	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{g L}^{-1}$	S / $\text{nA} / \mu\text{g L}^{-1}$
Zn (II)	-	-	-
Cd (II)	64,4	214,5	34,2
Pb (II)	21,3	71,1	24,6
Cu (II)	114,3	380,9	25,0

5.2.3.2. Curvas analíticas para o eletrodo de NTCPU

Os voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial para o eletrodo de NTCPU, obtida para as espécies em estudo nas condições especificadas na Tabela 3, podem ser visualizados na Figura 24. Estas curvas

mostram que este eletrodo apresenta dentro da faixa de concentração de 38,99 e 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, um aumento linear da resposta de corrente de pico para os íons metálicos em estudo, sendo que houve uma melhora na determinação do íon Zn (II) para este eletrodo em comparação com o eletrodo de NTCPM.

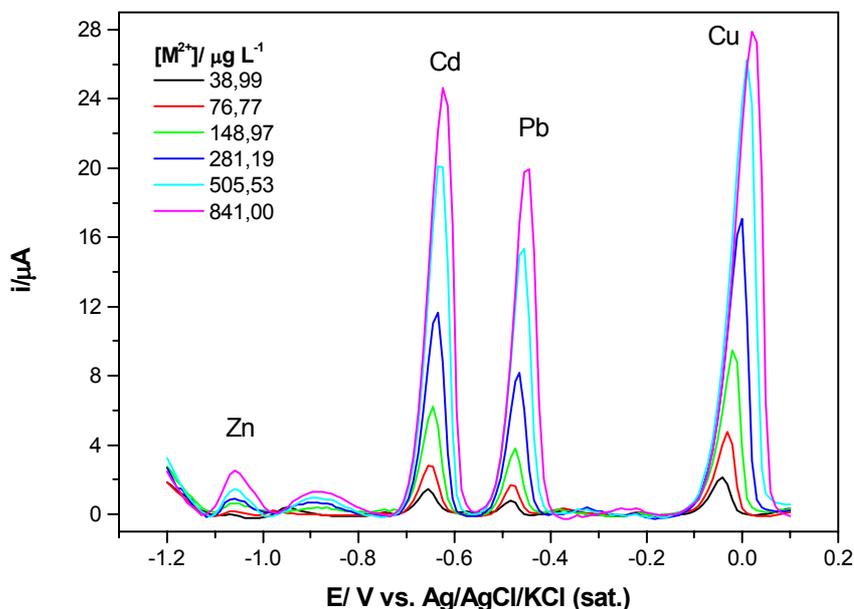


FIGURA 24: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre o eletrodo de NTCPU na faixa de concentração de 38,99 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada íon metálico, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120 \text{ s}$.

As curvas analíticas para os íons metálicos sobre o eletrodo de NTCPU são mostradas na Figura 25 para Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II), respectivamente. Os coeficientes de correlação das retas obtidas são de aproximadamente 1,0, o que indica uma boa linearidade para o eletrodo em questão e leva a resultados bem satisfatórios quanto à sensibilidade deste eletrodo na determinação simultânea dos íons Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II). Porém, observamos que para os íons Cd (II), Pb (II) e Cu (II) a concentração de 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ permaneceu fora da faixa de linearidade, visto que para essa concentração, provavelmente ocorreu uma saturação na superfície do eletrodo. Embora, para tal afirmação, fossem necessárias novas medidas com adições subsequentes.

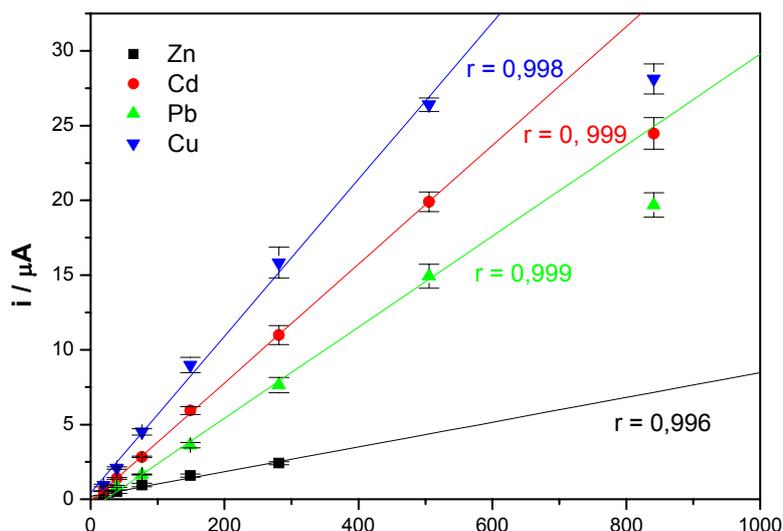


FIGURA 25: Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPU na faixa de concentração de 38,99 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120\text{s}$.

Na Tabela 5, estão apresentados os valores de limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e de sensibilidade (S) para cada espécie metálica determinada para o eletrodo de NTCPU.

TABELA 5: Valores de LD, LQ e S calculados sobre o eletrodo NTCPU para os íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu.

Espécie	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{g L}^{-1}$	S / $\text{nA} / \mu\text{g L}^{-1}$
Zn	88,1	293,7	2,9
Cd	7,8	25,9	39,7
Pb	30,6	102,1	30,4
Cu	37,6	125,4	52,5

5.2.3.3. Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPMA

Observando as curvas de redissolução anódica, na Figura 26, realizadas com o eletrodo de NTCPMA, concluímos que a determinação dos íons metálicos no presente estudo foi possível, dentro da faixa de concentração avaliada,

exceto para o íon Zn (II). Porém a sensibilidade deste eletrodo foi um pouco baixa comparada aos eletrodos avaliados anteriormente. Podem-se observar melhor essas correlações ao analisarmos os dados expressos na Tabela 6 a qual nos indicam os valores de LD, LQ e sensibilidade.

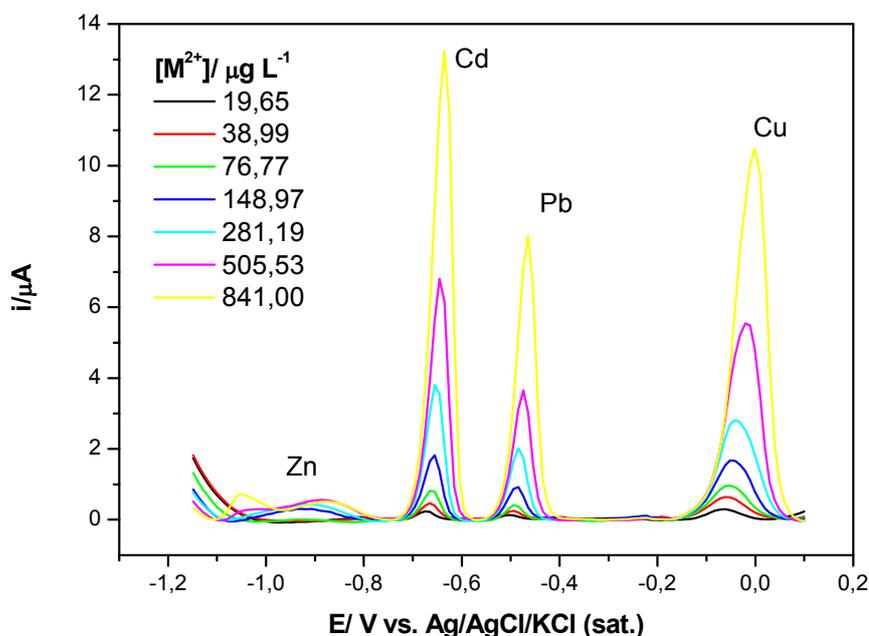


FIGURA 26: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre o eletrodo de NTCPMA na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada íon metálico, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2$ V e $t_d = 120$ s.

Ao avaliarmos as curvas analíticas da Figura 27 construídas a partir dos voltamogramas acima, chegamos à conclusão que para os íons Cd (II) e Pb (II), este eletrodo mostrou ser eficiente na faixa de concentração de 19,65 a 505,53 $\mu\text{g L}^{-1}$, visto que o coeficiente de correlação linear foi, para os dois casos, da ordem de 0,999. Já na concentração de 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ houve um desvio da linearidade, o que pode indicar a saturação da superfície do eletrodo ou uma mudança da inclinação da curva analítica. No caso do íon Cu (II), a faixa de concentração manteve-se linear em todos os pontos avaliados, sendo $r = 0,997$.

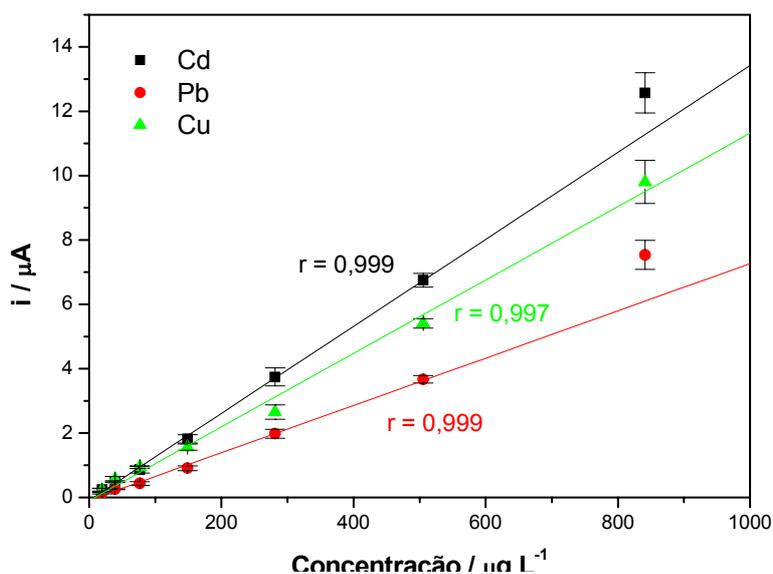


FIGURA 27: Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPMA na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120\text{s}$.

TABELA 6: Valores de LD, LQ e S calculados sobre o eletrodo NTCPMA para os íons metálicos Cd, Pb e Cu.

Espécie	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{g L}^{-1}$	S / $\text{nA} / \mu\text{g L}^{-1}$
Zn	-	-	-
Cd	18,0	59,9	13,5
Pb	29,8	99,4	7,3
Cu	79,8	265,9	11,4

5.2.3.4. Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPMS

Finalmente, objetivando a construção das curvas analíticas para os íons metálicos Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II) a partir do eletrodo de NTCPMS, utilizamos a mesma faixa de concentração, que vai de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 28. Sobre este eletrodo obtivemos uma melhor resposta para a determinação íon Zn (II), dentro da faixa de concentração analisada. Atribui-se a isso, o deslocamento do processo de desprendimento de hidrogênio, que para esse eletrodo, está acontecendo em regiões mais negativas, aumentando

a quantidade de Zn depositada e não causando interferência no processo de oxidação do Zn.

Um outro fato que diferencia este eletrodo de nanotubos de carbono fornecido pela empresa Sigma Aldrich dos demais nanotubos avaliados, foi o aparecimento do desdobramento dos picos tanto para íons Pb (II) quanto para íons Cu (II). Uma das possíveis explicações para este fato é que, devido a grande variedade de formas alotrópicas do carbono que podem estar presentes nas amostras de nanotubos de carbono, pode haver a presença de sítios com diferentes energias de adsorção para estas espécies metálicas o que levaria a diferentes potenciais de dissolução. Também é possível que no processo de deposição tenha se formado espécies intermetálicas que apresentam potenciais de dissolução distintos dos metais puro.

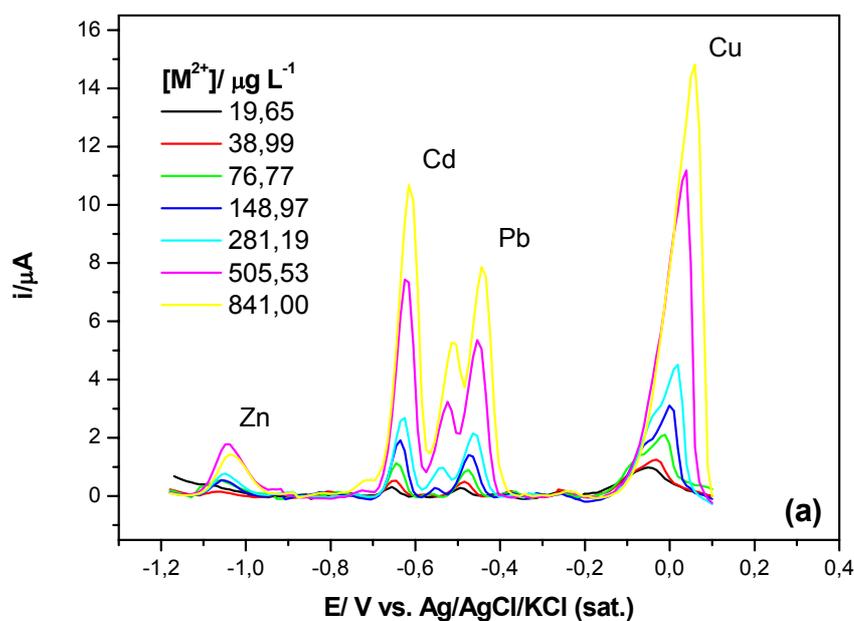


FIGURA 28: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial sobre o eletrodo de NTCPMS na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para cada íon metálico, em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2$ V e $t_d = 120$ s.

As curvas analíticas sobre este eletrodo estão apresentadas na Figura 29 para os íons Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II), respectivamente. As análises destas curvas nos indicam que este eletrodo, embora tenha apresentado melhores resultados na determinação do íon Zn (II), não apresentou tão bons resultados para os demais íons. Altos valores de LD e LQ foram atribuídos a esse eletrodo, bem

como, baixa sensibilidade. O coeficiente de correlação de linearidade para todos os íons permaneceu na ordem de 0,995, para toda a faixa de concentração avaliada, ou seja, $n = 7$ (exceto para o Zn (II) que foi $n = 4$). A Tabela 7 mostra os valores de LD, LQ e sensibilidade para a determinação dos íons Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II) no eletrodo de NTCPMS.

Para uma melhor visualização de LD, LQ e sensibilidade encontrados nos eletrodos de diferentes tipos e procedências de nanotubos de carbono, são apresentados na Tabela 8, todos os valores encontrados. Os valores, destacados na cor vermelha, compreendem os melhores valores de LD, LQ e sensibilidade.

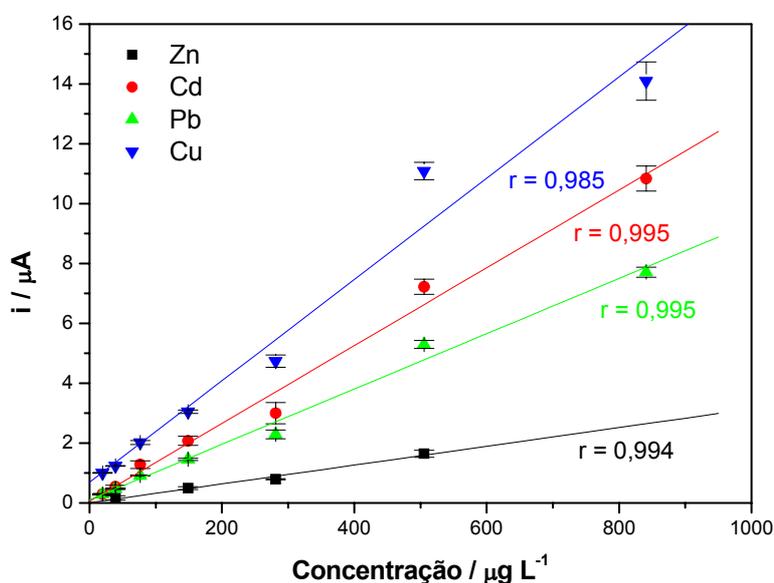


FIGURA 29: Curvas analíticas sobre o eletrodo de NTCPMS na faixa de concentração de 19,65 a 841,00 $\mu\text{g L}^{-1}$ para Zn, Cd, Pb e Cu em tampão acetato 0,1 mol L^{-1} pH 4,8; $E_d = -1,2 \text{ V}$ e $t_d = 120\text{s}$.

TABELA 7: Valores de LD, LQ e S calculados sobre o eletrodo NTCPMS para os íons metálicos Zn, Cd, Pb e Cu.

Espécie	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{g L}^{-1}$	S / nA / $\mu\text{g L}^{-1}$
Zn	80,3	267,8	3,1
Cd	100,1	333,8	13,0
Pb	100,0	333,2	9,2
Cu	784,0	2613,0	16,6

TABELA 8: Comparação dos valores de LD, LQ e S de cada íon metálico sobre os diferentes tipos de eletrodos de nanotubos de carbono.

Eletrodo	Íon metálico	LD / $\mu\text{g L}^{-1}$	LQ / $\mu\text{g L}^{-1}$	S / nA/ $\mu\text{g L}^{-1}$
NTCPM	Zn	-	-	-
	Cd	64,4	214,5	34,2
	Pb	21,3	71,1	24,6
	Cu	114,3	380,9	25,0
NTCPU	Zn	88,1	293,7	2,9
	Cd	7,8	25,9	39,7
	Pb	30,6	102,1	30,4
	Cu	37,6	125,4	52,5
CPMA	Zn	-	-	-
	Cd	18,0	59,9	13,5
	Pb	29,8	99,4	7,3
	Cu	79,8	265,9	11,4
NTCPMS	Zn	80,3	267,8	3,1
	Cd	100,1	333,8	13,0
	Pb	100,0	333,2	9,2
	Cu	784,0	2613,0	16,6

Conclui-se observando a Tabela 8 que para o eletrodo de NTCPM observam-se os menores valores de LD e LQ para o íon Pb (II), embora a sensibilidade não seja a mais alta. Já para os íons Cd (II) e Cu (II) os menores valores de LD e LQ foram observados no eletrodo de NTCPU, bem como, a maior sensibilidade para os íons Cd (II), Pb (II) e Cu (II). Entretanto, para o íon Zn (II), os melhores valores encontrados, sejam de LD, LQ e sensibilidade, concentram-se no eletrodo de NTCPMS, conforme já havia sido discutido anteriormente. Os maiores valores de LD, LQ para os íons Cd (II), Pb (II) e Cu (II) foi observado no eletrodo NTCPMS e a menor sensibilidade se deu para o íon Pb (II). Os resultados acima levam a concluir que na determinação simultânea de íons metálicos utilizando eletrodos de NTCs, os nanotubos de carbono de parede única têm melhor desempenho. Contudo, levando em consideração a pequena diferença da variação de sensibilidade entre os eletrodos NTCPM e NTCPU e a grande diferença de preço (NTCPU de U\$ 50 a 500/ g e NTCPM U\$ 2 a 4/ g), é mais vantajoso o uso dos

NTCPM e optou-se pela utilização do nanotubo de múltiplas camadas como sendo o eletrodo mais viável, tanto experimentalmente quanto economicamente, para a determinação dos íons metálicos em amostras reais. Deve-se ainda considerar que quando NTCPMs com diâmetros maiores forem utilizados, como é o caso de NTC da Sigma Aldrich, há um aumento muito grande da corrente capacitiva e as vantagens deste eletrodo são significativamente diminuídas.

5.3- Avaliação da reação de desprendimento de hidrogênio sobre os eletrodos de NTCs

Para comprovar que a reação de desprendimento de hidrogênio (RDH) está acontecendo em potenciais mais negativos quando se utiliza o eletrodo de NTPMS do que para os outros eletrodos, foram realizadas voltametrias cíclicas para os quatro tipos de eletrodos analisados, na região de potencial de -1,5 a 0,0 V, em uma solução de tampão acetato pH 4,8. Pode-se observar na Figura 30, que tanto para os eletrodos de NTCPM, NTCPU e NTCPMA a RDH inicia-se entre -1,1 a -1,2 V, região em que deve ocorrer a deposição e redissolução do Zn. Já para o eletrodo de NTCPMS, este processo inicia-se em uma região de potencial bem mais negativa, por volta de -1,4 V. Portanto, comprova-se que RDH não causa interferência na determinação do íon Zn (II) quando utiliza-se o eletrodo de NTCPMS de diâmetro entre 110- 190 nm.

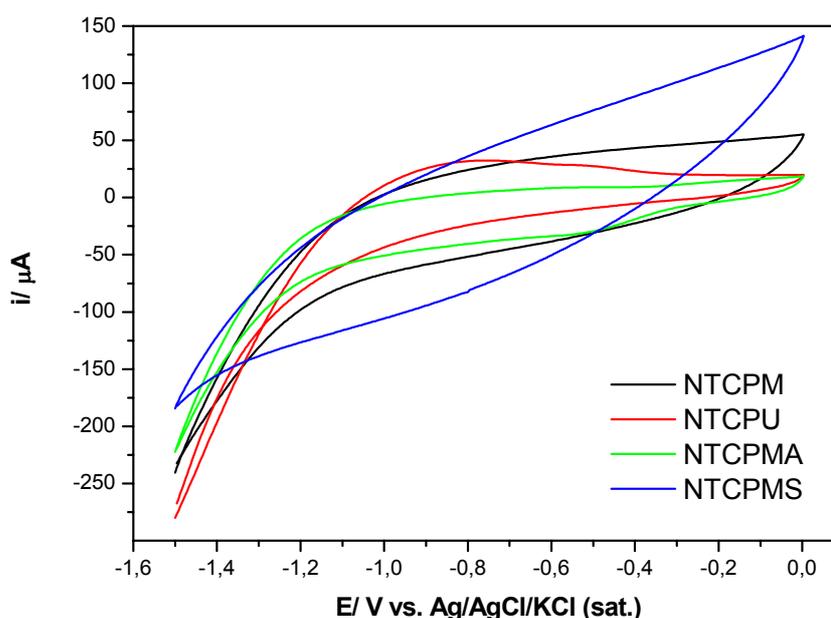


FIGURA 30: Voltamogramas cíclicos dos eletrodos de NTCPMs, NTCPU e NTCPMA e NTCPMS, em tampão acetato, pH 4,8; $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$.

5.4- Teste de recuperação para os íons metálicos utilizando o eletrodo NTCPMs

O teste de recuperação foi realizado a partir das soluções estoque de 10 mg L^{-1} dos íons metálicos Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II). Uma alíquota de $20 \text{ }\mu\text{L}$ da solução estoque de cada íon foi adicionada na célula eletroquímica, obtendo-se assim uma solução final do analito na concentração de $19,65 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$, quando esta concentração é corrigida pelo aumento do volume da solução. Após as adições sucessivas de 40, 80 e $160 \text{ }\mu\text{L}$, obtendo-se as concentrações já corrigidas de 38,99, 76,77 e $148,97 \text{ }\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em estudo, construiu-se as curvas de recuperação para cada íon metálico, Figura 31 (a) a (c), considerando o primeiro ponto de concentração como zero, sendo que os demais pontos são descontados deste valor. A Tabela 9 mostra os valores de concentração estimada, concentração medida e fator de recuperação (F) para cada íon metálico em estudo. Neste caso, podemos observar que a recuperação dos íons metálicos analisados variou de 89,5 a 119,7 %, permanecendo dentro da faixa permitida, sendo que para o íon Cu (II) obteve-se o maior valor de recuperação. Para o eletrodo proposto, a recuperação do íon Zn (II) não foi realizada com sucesso, devido à interferência da RDH, como foi descrito anteriormente.

TABELA 9: Eficiência de recuperação calculada para os íons Cd, Pb e Cu a partir da solução estoque desses íons sobre o eletrodo NTCPM.

Espécie	Conc. Estimada / $\mu\text{g L}^{-1}$	Conc. Medida / $\mu\text{g L}^{-1}$	F rec. / %
Zn	-	-	-
Cd	19,65	17,59	89,5
Pb	19,65	23,53	119,7
Cu	19,65	19,47	99,1

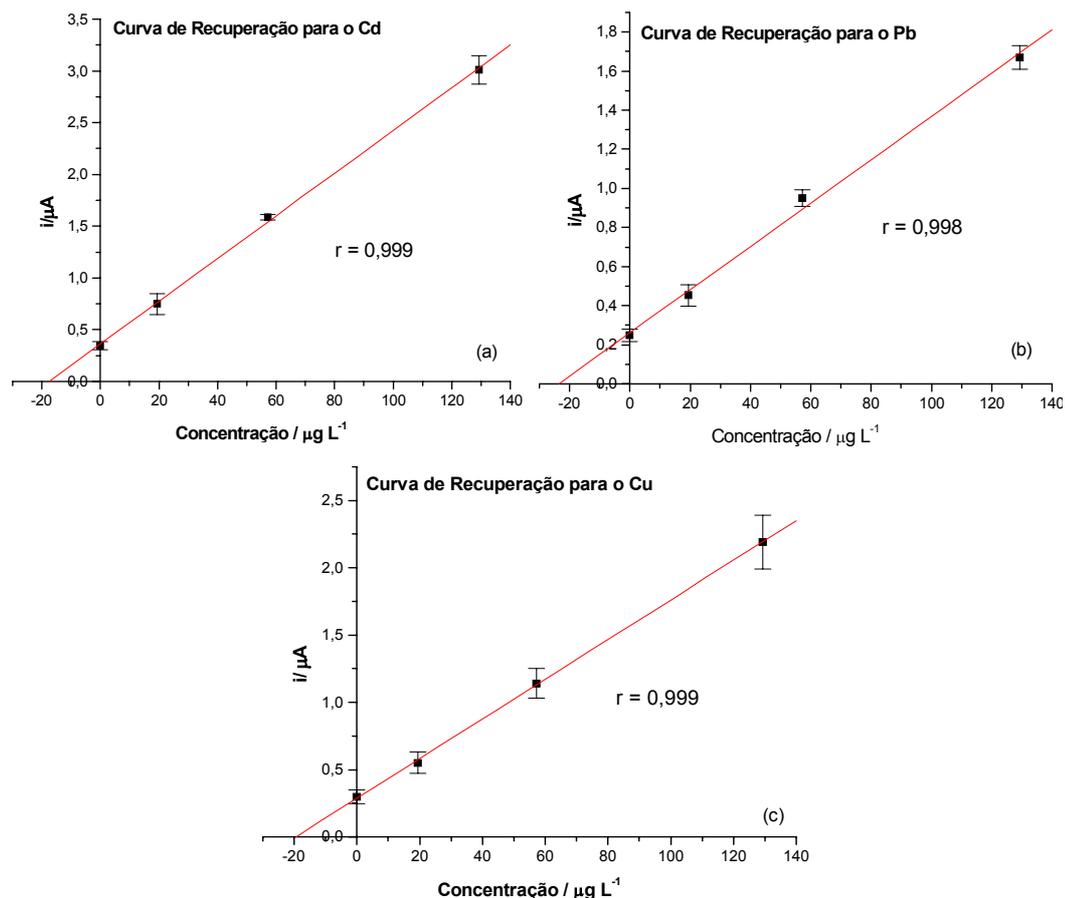


FIGURA 31: Curvas de recuperação para os íons Cd (a), Pb (b) e Cu (c) sobre o eletrodo de NTCPEM.

5.5- Determinação de Cu (II) em amostras reais

Partindo do ponto de melhores resultados na recuperação do íon Cu (II), no eletrodo de NTCPEMs, algumas análises em amostras reais foram realizadas para a determinação deste íon, utilizando-se os parâmetros experimentais e voltamétricos.

5.5.1- Análise de Cu (II) em uma amostra de madeira tratada com CCA

Com o intuito de aplicações dos eletrodos de pasta de nanotubos de carbono, um teste foi efetuado para uma amostra de madeira retirada de um poste de eucalipto da companhia Rio Grande de Energia (RGE). Estes postes receberam um tratamento com arseniato de cobre cromatado (CCA), que é composto por uma mistura dos óxidos CuO , As_2O_5 e CrO_3 . O CCA tem a finalidade de preservar esses postes, com ação fungicida e inseticida.

A amostra já moída e digerida em meio ácido de HCl analisada foi a R1-1 cm, nomeada por BENTO⁷⁴ de acordo com o ano do poste e com a espessura na qual a amostra foi retirada. Empregando a metodologia proposta neste trabalho, e utilizando o eletrodo de nanotubos de carbono de paredes múltiplas, foi possível quantificar Cu. Na Figura 32 (a) e (b) são apresentadas os voltamogramas de redissolução anódica conjuntamente com a curva de recuperação.

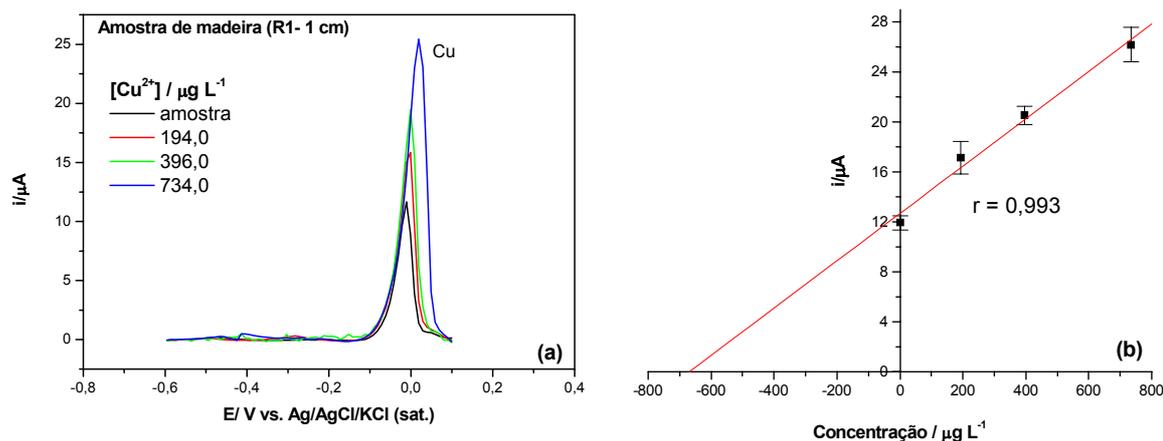


FIGURA 32: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial para a determinação de Cu (II) em uma amostra de madeira com adições sucessivas da solução estoque de Cu na faixa de 194,0 a 734,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (a) e curva de recuperação para o íon Cu (II) na amostra de madeira (b).

A curva de recuperação, representada pela Figura 32 (b), foi construída a partir da adição de 200 μL da amostra R1-1 cm na célula eletroquímica. Em seguida, três adições sucessivas da solução estoque de Cu de 10 mg L^{-1} , nas concentrações já corrigidas de 194,0, 396,0 e 734,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ foi adicionada na célula. De acordo com o procedimento já descrito anteriormente, a curva de recuperação foi plotada para a determinação da concentração de Cu na amostra de madeira. A concentração medida de íons Cu na célula eletroquímica foi de 669,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. Considerando o valor de recuperação de 99,1 %, e o volume inicialmente adicionado da amostra, Calculou-se a presença de 33,45 mg L^{-1} de Cu (II) na amostra real.

5.5.2- Análise de Cu (II) em amostra de cachaça

Um segundo teste em amostra real foi realizado para uma amostra comercial de cachaça, também utilizando o eletrodo de NTCPMs. Na Figura 33 (a), podemos observar as curvas de redissolução obtidas. Na Figura 33 (b), está

representada a curva de recuperação para este íon metálico a partir de 200 μL da amostra que foi adicionada em 10 mL de tampão acetato $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,8, com adições sucessivas da solução estoque de 10 mg L^{-1} de Cu (II), nas concentrações já corrigidas de 194, 396 e $734 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Através do método de adição de padrão, obteve-se uma recuperação de $9,5 \text{ mg L}^{-1}$ para este íon na amostra real, que corresponde quase ao dobro da concentração permitida pela legislação⁷⁵ que é de no máximo $5,0 \text{ mg L}^{-1}$.

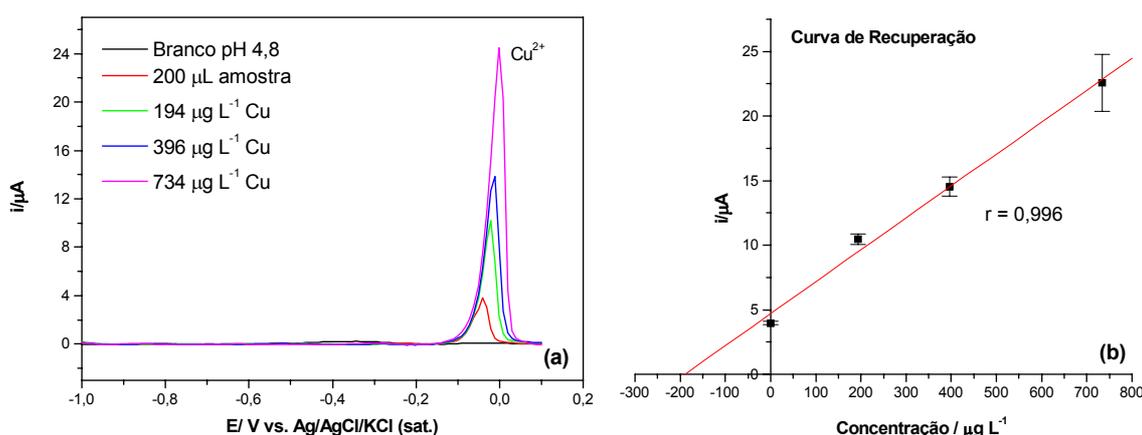


FIGURA 33: Voltamogramas de redissolução anódica de pulso diferencial para a determinação de Cu (II) em uma amostra comercial de cachaça com adições sucessivas da solução estoque de Cu na faixa de 194 a $734 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (a). Curva de recuperação para o íon Cu (II) na amostra de cachaça (b).

5.6- Determinação do ácido mefenâmico (AM)

5.6.1- Estudo do tempo de pré-concentração

Primeiramente, foi feito um estudo do tempo de pré-concentração para a determinação do ácido mefenâmico em tampão fosfato pH 7,1. Observamos na Figura 34 (a) que houve um aumento da corrente de pico com o aumento do tempo de pré-concentração. Porém, observa-se na Figura 34 (b) que em tempos maiores do que 120 s inicia-se uma saturação na superfície do eletrodo, já que há um desvio na linearidade da curva. Também, observa-se, que não há necessidade de tempos de pré-concentração relativamente longos para as medidas de determinação eletroquímica do ácido mefenâmico com a utilização do eletrodo de pasta de

NTCPM. Um tempo intermediário de pré-concentração de 90 s no potencial de 0,3 V foi escolhido para este trabalho, já que este se encontra dentro da faixa de linearidade prevista.

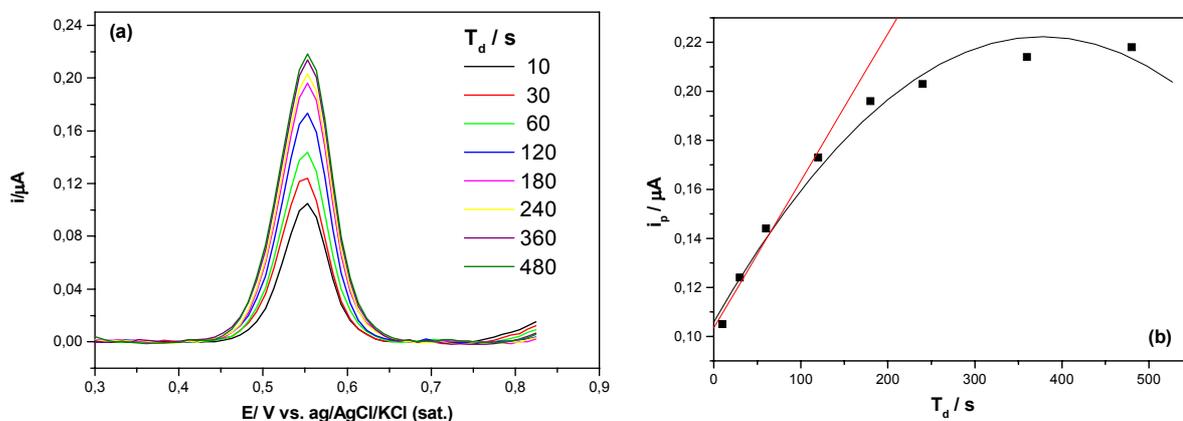


FIGURA 34: Voltamogramas de pulso diferencial para o AM variando o tempo de pré-concentração de 10 a 480 s em um $E_d = 0,3$ V, em solução de tampão fosfato pH 7,1 (a). Curva t_d versus corrente de pico para a determinação do AM (b).

5.6.2- Curva Analítica para o AM

A curva analítica foi construída na faixa de concentração de 1,0 a 31,2 $\mu\text{mol L}^{-1}$ para adições sucessivas da solução estoque do padrão de ácido mefenâmico preparado na concentração de 1,0 mmol L^{-1} . O potencial de pico foi observado ao redor de 0,54 V, como pode ser visualizado na Figura 35 (a), onde se apresenta as curvas obtidas em diferentes concentrações de AM. A Figura 35 (b) nos mostra a curva analítica para esta faixa de concentração, a qual apresenta a equação de regressão linear de $i_p = 0,00468 + 0,00693 \cdot c$ ($\mu\text{mol L}^{-1}$), para $r = 0,998$ e $n = 5$. O limite de detecção foi de 1,14 $\mu\text{mol L}^{-1}$ e o LQ encontrado foi de 3,81 $\mu\text{mol L}^{-1}$ de AM, resultados estes de melhor desempenho do que comparado com a literatura⁵⁸.

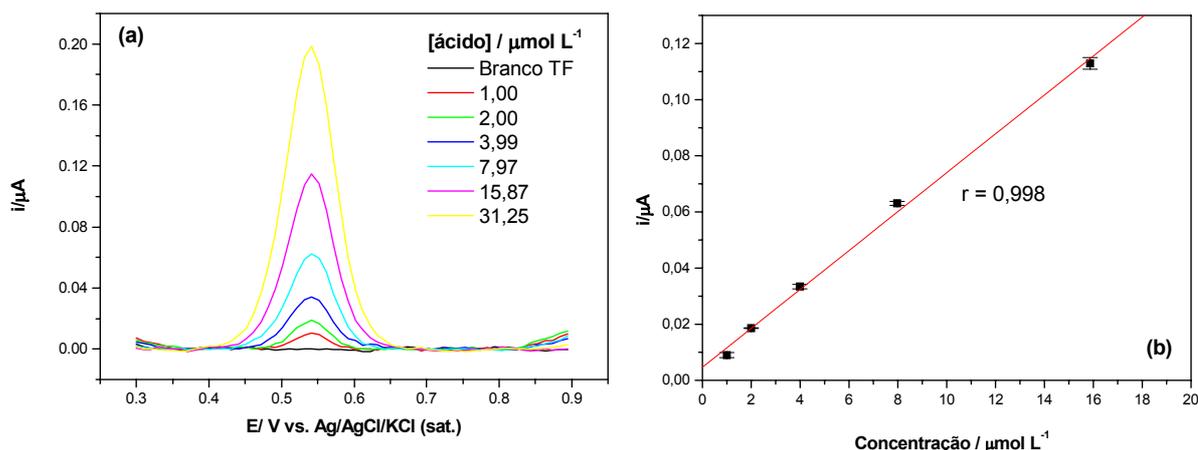


FIGURA 35: Voltamogramas de pulso diferencial para adições sucessivas do padrão de AM 1,0 mmol L⁻¹ em tampão fosfato pH 7,1 (a) e curva analítica para o AM (b).

5.6.3- Curva de Recuperação para o AM

A curva de recuperação para a solução padrão de AM 1,0. 10⁻³ mol L⁻¹ foi realizada na presença do tampão fosfato pH 7,1. Inicialmente 2,0 μmol L⁻¹ de AM foi introduzido na célula eletroquímica. Adições sucessivas da solução padrão nas concentrações de 3,99; 7,97 e 15,87 μmol L⁻¹ foram adicionadas. A equação da reta foi dada por $i_p = 0,04347 + 0,02161 c$ (μmol L⁻¹) para $r = 0,997$ e $n = 4$, sendo que o valor de recuperação calculado para o AM foi de 100,5%, Figura 36.

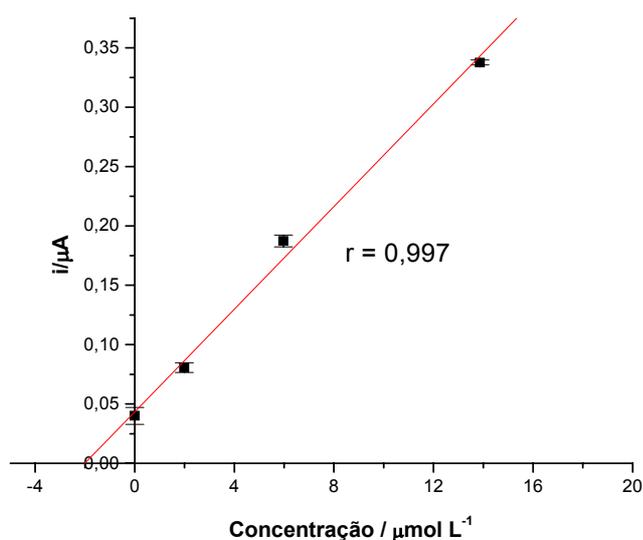


FIGURA 36: Curva de recuperação para o padrão de AM na concentração de 1,0 mmol L⁻¹.

5.6.4- Determinação do AM no medicamento *Pontin* 500mg

A determinação do AM através do método proposto foi aplicada em uma amostra real do medicamento *Pontin* contendo 500 mg (AM) / comprimido. Pesou-se 0,100 g do comprimido macerado para o preparo de uma solução estoque $5,72 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de AM, sendo que o peso médio de cada comprimido era de 0,72 g. Um volume de 20 μL da solução estoque foi adicionado na célula eletroquímica. Aplicou-se o método de adição de padrão nas concentrações de 1,0, 1,99, 2,98 e 3,98 $\mu\text{mol L}^{-1}$. A curva de recuperação pode ser visualizada na Figura 37 com um coeficiente de linearidade de 0,999 para $n = 5$. O fator de recuperação encontrado para a amostra do medicamento *Pontin* 500 mg foi de 128,9 %, valor este dentro da faixa permitida, embora possa estar um pouco elevado devido ao efeito de matriz, provocada pelos excipientes contidos no comprimido.

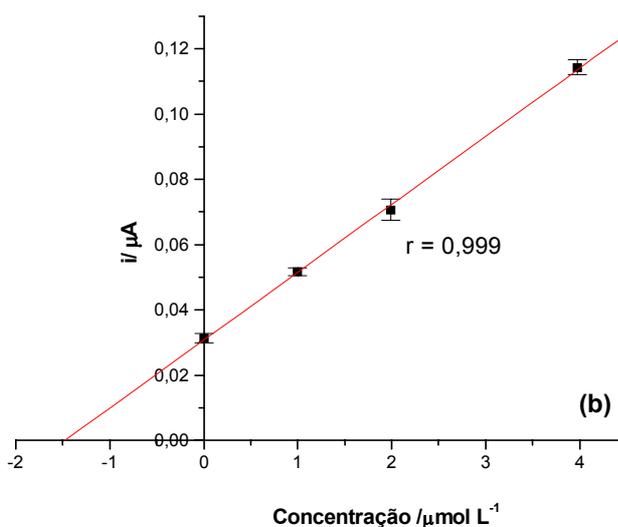


FIGURA 37: Curva de recuperação para a amostra do comprimido *Pontin* 500 mg de AM.

5.6.5- Comparação do Método Proposto

No intuito de comparar a precisão desse método, espectroscopia de absorvância UV-Vis foi utilizada para determinar a concentração de AM na amostra do medicamento *Pontin*. Para esta determinação, utilizou-se a banda de absorção localizada a 350 nm da Figura 38 (a), visto que, a banda localizada a 220 nm absorverá qualquer tipo de composto interferente ao processo, extrapolando o fator

de recuperação. A quantidade recuperada do AM na amostra, após três adições sucessivas de $2,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ do padrão de AM, foi de 88%, Figura 38 (b) Embora a aplicação do método proposto não tenha tido uma boa recuperação na amostra do medicamento Pontin, provavelmente devido ao efeito de matriz existente nessa amostra, novas medidas deveriam ser realizadas, visto que o método proposto é de fácil e rápida aplicação, sem a necessidade de longos tempos de pré-concentração, além dos ótimos valores de LD encontrados.

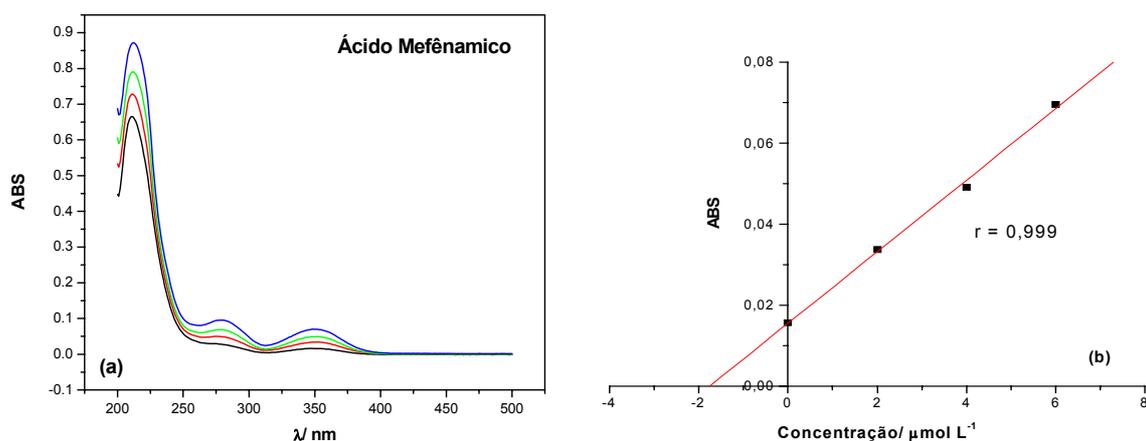


FIGURA 38: Espectros de absorvância para a determinação de AM da amostra do medicamento *Pontin* 500 mg (a) e curva de recuperação para a amostra do AM (b).

CAPÍTULO 6

Conclusões

“É quando nenhuma solução parece possível que se chega a novas soluções”.

(Edgar Morin)

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados apresentados no capítulo anterior, pode-se concluir que a determinação dos íons metálicos Zn (II), Cd (II), Pb (II) e Cu (II) foi possível, para todos os eletrodos de diferentes tipos de nanotubos de carbono, dependendo da faixa de concentração analisada. Porém, para cada eletrodo avaliado, obtemos uma melhor ou pior resposta, em virtude da faixa de concentração ou da região de potencial de oxidação do íon analisado.

O eletrodo de NTCPM (20-40 nm) foi o que apresentou uma maior reversibilidade para o sistema redox, apresentando este um $\Delta E_p = 0,078$ V. Este eletrodo, embora não tenha resultado nos melhores valores de LD, LQ e sensibilidade para o quarteto de íons metálicos analisados, suas respostas não chegaram ser muito inferiores quando comparadas as do eletrodo de NTCPU, o qual apresenta os melhores resultados. Em virtude disto, concluímos ser este o eletrodo mais viável, levando também em consideração o baixo custo desses NTCs comparados aos demais.

O eletrodo de NTCPU (< 2 nm) foi o que mostrou ser o mais sensível dos quatro na determinação dos íons metálicos Cd (II), Pb (II) e principalmente Cu (II). Porém, seu alto custo, que é cerca de 50 a 250 vezes maior do que o NTCPMs desfavorece um pouco sua utilização.

O eletrodo de NTCPMA (10-20 nm) apresentou um perfil muito parecido com o eletrodo de NTCPMs (20-40 nm), mas se levarmos em consideração as respostas quanto à sensibilidade, esse eletrodo se encontra em desvantagem.

Já o eletrodo de NTCPMS (110-190 nm) foi o que apresentou uma alta corrente capacitiva (cerca de 10 vezes maior), bem como, uma alta resistividade. No entanto, este eletrodo mostrou ser o mais viável na determinação de íons Zn (II), devido uma menor interferência da reação de desprendimento de hidrogênio em regiões de potenciais mais negativos.

No decorrer do trabalho optamos pela aplicação do eletrodo de NTCPMs (20-40 nm) na análise de amostras reais, em decorrência do que já foi relatado acima. A determinação de íons Cu (II) em amostras de madeira e cachaça, mostrou ser fácil, rápida e sensível na utilização do método proposto.

Por fim, a aplicação dos eletrodos de pasta de NTCPMs para a determinação do ácido mefenâmico, levou a resultados bem satisfatórios, indicando

que há possibilidade de aplicação destes eletrodos para esta finalidade, com rápidos tempos de resposta e uma boa sensibilidade.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

“Poucos acertaram antes de errar”.

(Sêneca)

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ IIJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon**. *Nature*, v.354, p. 56, 1991.
- ² AJAYAN, P.M. **Nanotubes from carbon**. *Chem. Rev.*, v.99, p. 1787, 1999.
- ³ [http:// www. web of science](http://www.webofscience), acessado em 18/10/2007, com a palavra chave: **Carbon nanotubes**.
- ⁴ DAI, L.; MAU, A.W.H. **Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C60: Carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials**. *Adv. Mater.*, v.13, p. 899, 2001.
- ⁵ [http:// www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html](http://www.pa.msu.edu/cmp/csc/nanotube.html), acessado em 03/03/05.
- ⁶ HAMADA, N.; SAWADA, S., OSHIYAMA, A. **Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls**. *Phys. Rev. Lett.*, v.68, p. 1579, 1992.
- ⁷ BONARD, J.M. et al. **Field emission from carbon nanotubes: the first five years**. *Solid-State Electron.*, v.45, p. 893, 2001.
- ⁸ HUCZKO, A. **Synthesis of aligned carbon nanotubes**. *Appl. Phys. A*, v.74, p.617, 2002.
- ⁹ IIJIMA, S.; ICHIHASHI, T. **Single-shell carbon nanotubes of 1 nm diameter**. *Nature*, v.358, p. 220, 1992.
- ¹⁰ BETHUNE, D.S. et al. **Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls**. *Nature*, v.363, p. 605, 1993.
- ¹¹ JOURNET, C. et al. **Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc- technique**. *Nature*, v.388, p. 756, 1997.
- ¹² GUO, T. et al. **Self-assembly of tubular fullerenes**. *J. Phys. Chem.*, v.99, p.10694, 1995.
- ¹³ GUO, T. et al. **Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization**. *Chem. Phys. Lett.*, v.243, p. 49, 1995.
- ¹⁴ THESS, A. et al. **Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes**. *Science*, v.276, p. 483, 1996.
- ¹⁵ PAN, Z.W. **Direct growth of aligned open carbon nanotubes by chemical vapor deposition**. *Chem. Phys. Lett.*, v.299, p. 97, 1999.
- ¹⁶ LEE, C.J. et al. **Growth and field electron emission of vertically aligned multiwalled carbon nanotubes**. *Chem. Phys. Lett.*, v.326, p. 175, 2000.
- ¹⁷ WEI, B.Q. et al. **Organized assembly of carbon nanotubes**. *Nature*, v.416, p.495, 2002.

-
- ¹⁸ RAO, C.N.R. et al. **Nanotubes**. Chem. Phys. Chem, v.2, p. 78, 2001.
- ¹⁹ HERBST, M.H.; MACEDO, M.I.F.; ROCCO, A.M. **Technology of carbon nanotubes: trends and perspectives of a multidisciplinary area**. Quim. Nova, v.27, p. 986, 2004.
- ²⁰ SLOAN, J. et al. **Crystallisation inside fullerene related structures**. J. Mater. Chem., v.7, p. 1098, 1997.
- ²¹ DILLON, A.C. et al. **Storage of hydrogen in single-walled carbon nanotubes**. Nature, v.386, p. 377, 1997.
- ²² CAI, C.; CHEN, J. **Direct electron transfer of glucose oxidase promoted by carbon nanotubes**. Anal. Bioch., v.332, p. 75, 2004.
- ²³ LAWRENCE, N.S.; DEO, R.P.; WANG, G.J. **Electrochemical determination of hydrogen sulfide at carbon nanotube modified electrodes**. Anal. Chim. Acta, v.517, p. 131, 2004.
- ²⁴ WANG, J. et al. **Electrocatalytic oxidation of norepinephrine at a glassy carbon electrode modified with single-wall carbon nanotubes**. Electroanal., v.14, p. 225, 2002.
- ²⁵ <http://www.Chemkeys.com>, acessado em 20/ 05/ 2007.
- ²⁶ DUGO, G. et al. **Determination of Cd (II), Cu (II), Pb (II), and Zn (II) content in commercial vegetable oils using derivative potentiometric stripping analysis**. Food Chem., v.87, p. 639, 2004.
- ²⁷ WU, K. et al. **Mercury-free simultaneous determination of cadmium and lead at a glassy carbon electrode modified with multi-wall carbon nanotubes**. Anal. Chim. Acta, v.489, p. 215, 2003.
- ²⁸ MAMANI, M.C.V. et al. **Simultaneous determination of cadmium and lead in medicinal plants by anodic stripping voltammetry**. J. Pharm. Biomed. Anal., v.37, p. 709, 2005.
- ²⁹ NEDILTCHEVA, T. et al. **Determination of mobile form contents of Zn, Cd, Pb, and Cu in soil extracts by combined stripping voltammetry**. Anal. Chim. Acta, v.528, p. 143, 2005.
- ³⁰ LOCATELLI, C.; TORSI, G. **Simultaneous square wave anodic stripping voltametric determination of Cr, Pb, Sn, Sb, Cu, Zn in presence of reciprocal interference: application to meal matrices**. Microchem. J., v.78, p. 175, 2004.
- ³¹ ENSAFI, A.A. et al. **Simultaneous determination of cooper, lead and cadmium by cathodic adsorptive stripping voltammetry using artificial neural network**. Anal. Chim. Acta, v.561, p. 225, 2006.

- ³² MELUCCI, D.; LOCATELLI, C. **Sequential voltammetric determination of trace metals in meals**. *Microchem. J.*, v.85, p. 321, 2007.
- ³³ SHERIGARA, B.S. et al. **Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode . Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry**. *Eletrochim. Acta*, v.52, p. 3137, 2007.
- ³⁴ MONTICELLI, D.; CICERI, E.; DOSSI, C. **Optimization and validation of na automated voltammetric stripping technique for ultratrace metal analysis**. *Anal. Chim. Acta*, v.594, p. 192, 2007.
- ³⁵ TUZEN, M.; SAYGI, K.O.; SOYLAK, M. **Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes**. *J. Hazard. Mater.*, 2007.
- ³⁶ TUZEN, M. et al. ***Pseudomonas aeruginosa* immobilized multiwalled carbon nanotubes as biosorbent for heavy metal ions**. *Bioresour. Technol.*, v.99, p. 1563, 2008.
- ³⁷ SUN, D. et al. **Voltammetric determination of Cd (II) based on the bifunctionality of single-walled carbon nanotubes-Nafion film**. *Anal. Chim. Acta*, v.581, p. 27, 2007.
- ³⁸ BARBOSA, A.F. et al. **Solid-phase extraction system for Pb (II) ions enrichment base don multiwall carbon nanotubes coupled on-line to flame atomic absorption spectrometry**. *Talanta*, v.71, p. 1512, 2007.
- ³⁹ EL-SHEIKH, A.H.; SWEILEH, J.A.; AL-DEGS, Y.S. **Effect of dimensions of multi-walled carbon nanotubes on its enrichment efficiency of metal ions from environmental waters**. *Anal. Chim. Acta*, v.604, p. 119, 2007.
- ⁴⁰ VANE, J.R. **Inhibition of prostaglandin synthesis as a mechanism of action for aspirin-like drugs**. *Nat. New. Biol.*, v.23, p. 232, 1971.
- ⁴¹ MURAOKA, S.; MIURA, T. **Inactivation of creatine kinase during the interation of mefenamic acid with horseradish peroxidase and hidrogen peroxide participation by the mefenamic acid radical**. *Life Sci.*, v.72, p. 1897, 2003.
- ⁴² RUIZ, T.P. et al. **Analysis of binary mixtures of flufenamic, meclofenamic, and mefenamic acids by derivative synchronous fluorescence epectrometry**. *Talanta*, v.47, p. 537, 1998.
- ⁴³ BOTELLO, J.C.; PEREZ, C.G. **Spectrophometric determination of diclofenac sodium with methylene blue**. *Talanta*, v.42, p. 105, 1995.
- ⁴⁴ ROUINI, M.R. et al. **Liquid chromatography method for determination of mefenamic acid in human serum**. *J. Chromatogr. B*, v.800, p. 189, 2004.

- ⁴⁵ ALY, F.A.; TAMIMIA, S.A.; ALWARTHAN, A.A. **Determination of flufenamic acid and mefenamic acid in pharmaceutical preparations and biological fluids using injection analysis with tris(2,2-bipyridyl)-ruthenium(II) chemiluminescence detection.** Anal. Chim. Acta, v.416, p. 87, 2000.
- ⁴⁶ RUIZ, T.P. et al. **Determination of flufenamic, meclofenamic, and mefenamic acids by capillary electroforesis using β -cyclodextrin.** J. Chromatogr. B, v.708, p. 249, 1998.
- ⁴⁷ MIROSLAV, P.; Marie, P.; MAREK, U. **Capillary isotachophoretic determination of flufenamic, mefenamic, niflumic, and tolfenamic acid in pharmaceuticals.** J. Pharm. Biomed. Anal., v.23, p. 135, 2000.
- ⁴⁸ SHAMSIPUR, M.; JALALI, F.; ERSHAD, S. **Preparation of a diclofenac potentiometric sensor and its application to pharmaceutical analysis and to drug recovery from biological fluids.** J. Pharm. Biomed. Anal., v.37, p. 943, 2005.
- ⁴⁹ HASSAN, S.S.M. et al. **Iron(II)-phthalocyanine as a novel recognition sensor for selective potentiometric determination of diclofenac and warfarin drugs.** J. Pharm. Biomed. Anal., v.39, p. 315, 2005.
- ⁵⁰ XU, M.T.; CHEN, L.F.; SONG, J.F. **Polarographic behaviors of diclofenac sodium in the presence of dissolved oxygen and its analytical application.** Anal. Biochem., v.329, p. 21, 2004.
- ⁵¹ SONG, J.F. et al. **Investigation and application of polarographic catalytic wave of oxygen reduction caused by mefenamic acid.** Sci. China B, v.36, p. 906, 1993.
- ⁵² SONG, J.F.; GUO, W. **The polarographic determination of mefenamic acid.** Chin. J. Pharm., v.24, p. 24, 1993.
- ⁵³ BLANCO-LOPEZ, M.C. et al. **Voltammetric response of diclofenac-molecularly imprinted film modified carbon electrodes.** Anal. Bioanal. Chem., v.377, p.257, 2003.
- ⁵⁴ LOPEZ, M.C.B. et al. **Voltammetric of diclofenac at graphite carbon composites and molecularly imprinted polymer-composite electrodes.** Anal. Lett., v.5, p. 915, 2004.
- ⁵⁵ WANG, J. **Electroanalytical Techniques in Clinical Chemistry and Laboratory Medicine.** VCH Publishers, New York, 1996.
- ⁵⁶ OZKAN, S.A.; USLU, B.; ABOUL-ENEIN, H.Y. **Antioxidant activities of synthetic indole derivatives and possible activity mechanisms.** Crit. Rev. Anal. Chem., v.33, p. 155, 2003.
- ⁵⁷ LIU, L.; SONG, J. **Voltammetric dermination of mefenamic acid at lanthanum hidroxide nanowires modified carbon paste electrodes.** Anal. Biochem., v.354, p. 22, 2006.

- ⁵⁸ HAJJIZADEH, M. et al. **Electrocatalytic oxidation of some anti-inflammatory drugs on a nickel hydroxide-modified nickel electrode.** *Eletochim. Acta*, v.53, p. 1766, 2007.
- ⁵⁹ SANTINI, A.O.; PEZZA, H.R.; PEZZA, L. **Developmente of a potenciometric mefenamate ion sensor for the determination of mefenamic acid in pharmaceuticals and human blood serum.** *Sens. and Actuators B*, v.128, p.117, 2007.
- ⁶⁰ PEDANO, L.M.; RIVAS, G.A. **Adsorption and electrooxidation of nucleic acids at carbon nanotubes paste electrodes.** *Eletochem. Commun.*, v.6, p. 10, 2004.
- ⁶¹ DAVIS, J.J.; COLES, R.J.; HILL, H.A.O. **Protein electrochemistry at carbon nanotube electrodes.** *J. Electroanal. Chem.*, v.440, p. 279, 1997.
- ⁶² MUSAMEH, M. et al. **Low-potential stable NADH detection at carbon-nanotube-modified glassy carbon electrodes.** *Electrochem. Commun.*, v.4, p.743, 2002.
- ⁶³ MUSHAMEH, M.; LAWRENCE, N.S.; WANG, J. **Electrochemical activation of carbon nanotubes.** *Electrochem. Commun.*, v.7, p. 14, 2005.
- ⁶⁴ RUBIANES, M.D.; RIVAS, G.A. **Carbon nanotubes paste electrode.** *Electrochem. Commun.*, v.5, p. 689, 2003.
- ⁶⁵ ABBASPOUR, A.; MIRZAJANI, R. **Electrochemical monitoring of piroxicam in different pharmaceutical forms with multi-walled carbon nanotubes paste electrode.** *J. Pharm. Biomed. Anal.*, v.44, p. 41, 2007.
- ⁶⁶ KALVODA, R.; KOPANICA, M. **Adsorptive Stripping voltammetry in trace analysis.** *Pure & Appl. Chem.*, v.61, p. 97, 1989.
- ⁶⁷ ALEIXO, L. M. **Voltametria conceitos e técnicas.** www.chemkeys.com, acessado em 23/ 08/ 2007.
- ⁶⁸ KISSINGER, P. T.; HEINEMAN, W. R. **Laboratory techniques in electroanalytical chemistry.** 2 ed.; revised and expanded, New York: Marcel Dekker, 1996.
- ⁶⁹ **Instrumentals Methods in Electrochemistry.** New York: Ellsi Horwood series in Phys. Chem., 1985.
- ⁷⁰ MOCAK, J. et al. **A statistical overview of standard (IUPAC and ICS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: Application to voltammetric and stripping techniques.** *Pure & Appl. Chem.*, v.69, p. 297, 1997.

⁷¹ ZIMER, A.M. **Desenvolvimento de uma metodologia para determinação de Cu, Cr e As utilizando microeletrodos**. São Carlos, Pós-Graduação em Química - UFSCar, 2005. Dissertação de mestrado, 119 p.

⁷² <http://www.eurachem.fc.ul.pt/Vocabulário%20.htm>. Acessado em 09/04/2008, com a palavra chave: **sensibilidade**.

⁷³ BRUTTEL, P.A.; SCHÄFER, J.. Monograph Metrohm Ltd.. **Sample preparation techniques in voltammetric trace analysis**. 74 p.

⁷⁴ BENTO, F.R. **Utilização de Técnicas Eletroquímicas para a Determinação de Cu, Cr e As em Madeira de Eucalipto Preservada com Produtos Hidrossolúveis**. Curitiba, Pós-Graduação em Química – UFPR, 2004. Dissertação de mestrado, 135 p.

⁷⁵ Decreto Federal nº 2314, de 4 de setembro de 1997.